



**universidad  
de león**

**INSTITUTO DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES  
Y BIODIVERSIDAD**

**Grupo de Ingeniería Química, Ambiental y Bioprocesos**

**TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS PARA  
VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS  
BIOMÁSICOS: VIABILIDAD TÉCNICA Y  
COMPARATIVA ECONÓMICA**

**Programa de Doctorado Ingeniería de Producción y Computación**

*Tesis doctoral presentada por:*

***Judith González Arias***

*Para optar al grado de Doctor*

*Directores:*

*Dr. Jorge Cara Jiménez*

*Dra. Marta Elena Sánchez Morán*

León, mayo 2021



## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de un modo u otro me han ayudado a crecer tanto a nivel personal como profesional, y que han contribuido a hacer posible este trabajo.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, tanto a la Dra. Marta Elena Sánchez Morán como al Dr. Jorge Cara Jiménez, por su apoyo incondicional, por la confianza depositada en mí y por guiarme pacientemente durante cada una de las etapas de esta aventura. Del mismo modo, agradecer al Dr. Antonio Morán por permitirme formar parte de este grupo de investigación y por animarme a seguir siempre hacia adelante. También me gustaría agradecer de manera especial a la Dra. Xiomar Gómez por su inestimable ayuda a lo largo de estos años.

A mis compañeros del Instituto de Recursos Naturales por compartir conmigo las largas horas de laboratorio, por su apoyo en los malos momentos y por celebrar los buenos todos juntos. A Sergio, por alegrarme cada mañana al llegar al laboratorio, por aguantar todos mis dramas, por enseñarme miles de cosas y por sus sabios consejos. A Gabriela, por hacerme ver que siempre se puede contar con los buenos amigos, estén donde estén. A Daniela, por ver siempre las cosas desde un punto positivo. A Raúl Mateos, por resolver todas mis dudas (que son muchas) y estar siempre dispuesto a ayudar. A Noemí, mi compi biochera, porque vamos juntas hasta el final. A Guille, por poner el toque irónico y divertido a la vida del doctorando. A Georgios por animarme y motivarme para ir siempre un paso más lejos. A Graciela, porque la vida con humor siempre es mejor. A Marcia y a Raquel, por sus consejos siempre con una sonrisa por delante. A Isa, por estar siempre dispuesta a echar una mano. A Raúl A. y Adri, porque sus chascarrillos hacen ver la vida de otra manera. A Juan, porque siempre tiene la solución a casi todos los problemas. A todos los estudiantes que han realizado sus prácticas en el laboratorio y que me han echado una mano con el trabajo experimental, especialmente a Aarón por estar siempre dispuesto a todo. Al resto de profesores y compañeros, E. Judith,

Camino, Guillermo, Roberto, Olegario, Menchy, Fernando... Y así, podría explayarme con todos y cada uno con los que he coincidido en estos años, pero esto se haría demasiado extenso. Por ello, consciente de que me dejo a mucha gente sin nombrar, pido perdón, y espero que también se sientan parte de este trabajo.

También me gustaría extender mi agradecimiento a la Junta de Castilla y León por financiar este trabajo de investigación mediante la beca predoctoral de la Orden EDU/1100/2017 en la cual se enmarca esta tesis.

Al Prof. Harvey Arellano por darme la oportunidad de realizar una primera estancia en la Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg (BTU) y animarme a volver. En especial, a la Dra. Miriam González por su amistad, las risas en el laboratorio, su supervisión constante y por introducirme en el apasionante mundo de la catálisis. A Fran, porque ha sido un gran apoyo en la última etapa de esta tesis, por hacer mucho más fáciles mis días en Alemania en medio de una pandemia y por ser mi "Tomás" en la vida académica.

Por último, pero no menos importante, agradecer a mi familia. A mis padres, porque siempre van a estar ahí, pase lo que pase, y sin los que nada de esto podría ser posible. Porque me han animado desde siempre a superar todos los obstáculos que se pusieran en el camino con humildad y tesón. Porque con esfuerzo todo se consigue en la vida, y porque con un abrazo reconfortante te dan energías para continuar. A mi hermano, porque su apoyo me da fuerzas para seguir adelante diariamente, y porque solo él sabe cómo hacer que me centre y deje de lado los pensamientos más negativos.



---

ÍNDICE DE CONTENIDO.....	I
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ABSTRACT.....	XIII
RESUMEN.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XVII

## ÍNDICE DE CONTENIDO

### Capítulo 1. Introducción

<b>1.1 Contexto energético actual .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Programa Horizonte Europa y Pacto Verde Europeo .....	3
1.1.2 Concepto de economía circular .....	6
1.1.3 Problemática de los combustibles fósiles .....	8
<b>1.2. Gestión y valorización de residuos .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 Residuos biomásicos .....	13
1.2.1.a Residuos sólidos urbanos .....	14
1.2.1.b Residuos forestales y agrícolas .....	15
<b>1.3 Energía de la biomasa .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Bibliografía .....</b>	<b>19</b>

### Capítulo 2. Antecedentes

<b>2.1 Estructura de la biomasa lignocelulósica .....</b>	<b>25</b>
2.1.1 Celulosa .....	26
2.1.2 Hemicelulosa.....	26

---

2.1.3 Lignina .....	27
<b>2.2 Procesos termoquímicos .....</b>	<b>27</b>
2.2.1 Gasificación.....	28
2.2.2 Torrefacción .....	29
2.2.3 Pirólisis.....	30
2.2.4 Procesos hidrotermales .....	30
2.2.4.a Licuefacción hidrotermal (HTL).....	32
2.2.4.b Gasificación hidrotermal (HTG) .....	33
2.2.4.c Carbonización hidrotermal (HTC) .....	33
<b>2.3 Productos obtenidos en HTC.....</b>	<b>36</b>
2.3.1 Fracción sólida - hidrochar.....	36
2.3.1.a Producción de energía.....	37
2.3.1.b Enmienda agrícola .....	37
2.3.1.c Secuestro de carbono .....	38
2.3.1.d Carbón activado / adsorbente.....	38
2.3.2 Fracción líquida – agua de proceso.....	39
2.3.3 Fracción gaseosa.....	39
<b>2.4 Bibliografía .....</b>	<b>40</b>
 <b>Capítulo 3. Objetivos y Metodología General</b>	
<b>3.1 Objetivo general.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3 Metodología general .....</b>	<b>50</b>

---

---

## Capítulo 4. HTC de poda de olivo como forma sostenible de mejorar el potencial energético de la biomasa

<b>4.1 Introducción</b> .....	57
<b>4.2 Materiales y Métodos</b> .....	58
4.2.1 Material y preparación de la muestra.....	58
4.2.2 Procedimiento experimental.....	59
4.2.3 Rendimientos máxicos.....	60
4.2.4 Análisis químico de la fase sólida .....	62
4.2.5 Análisis químico de las fases líquida y gaseosa .....	63
4.2.6 Análisis termogravimétrico de las muestras sólidas .....	63
4.2.7 Severidad del proceso .....	66
<b>4.3 Resultados y Discusión</b> .....	66
4.3.1 Rendimiento de productos .....	66
4.3.2 Caracterización de las fases líquida y gaseosa.....	68
4.3.3 Análisis químico de la fase sólida .....	70
4.3.4 Análisis termogravimétrico y de macrocomponentes.....	73
4.3.5 Comportamiento durante la combustión. Índices de combustión y energía de activación .....	77
4.3.6 Análisis FTIR.....	83
<b>4.4 Conclusiones</b> .....	86
<b>4.5 Bibliografía</b> .....	88

---

## Capítulo 5. Valorización energética de compost fuera de especificaciones mediante co-HTC con poda de olivo

<b>5.1 Introducción .....</b>	<b>97</b>
<b>5.2 Materiales y Métodos.....</b>	<b>99</b>
5.2.1 Materiales y preparación de las muestras .....	99
5.2.2 Procedimiento experimental.....	100
5.2.3 Parámetros de rendimiento.....	100
5.2.4 Análisis químico y termogravimétrico.....	100
5.2.5 Determinación de los índices de combustión y estudio cinético.....	102
<b>5.3 Resultados y Discusión.....</b>	<b>104</b>
5.3.1 Rendimientos .....	104
5.3.2 Caracterización química de las muestras y sus mezclas.....	106
5.3.3 Comportamiento durante la combustión de los materiales originales y sus mezclas .....	111
5.3.4 Parámetros de combustión .....	116
5.3.5 Análisis cinético.....	120
<b>5.4 Conclusiones.....</b>	<b>123</b>
<b>5.5 Bibliografía .....</b>	<b>124</b>

## Capítulo 6. Pirólisis, torrefacción y HTC de poda de olivo. Comparativa energética y de productos obtenidos

<b>6.1. Introducción .....</b>	<b>133</b>
<b>6.2. Materiales y Métodos.....</b>	<b>134</b>
6.2.1 Materiales y preparación de las muestras .....	134

---

6.2.2 Procedimiento experimental de HTC .....	134
6.2.3 Procedimiento experimental de pirólisis y torrefacción .....	135
6.2.4 Rendimientos, análisis químico y parámetros de combustión .....	136
6.2.5 Estudio energético .....	137
6.2.6 Factor de severidad .....	138
<b>6.3. Resultados y Discusión.....</b>	<b>138</b>
6.3.1 Rendimiento de productos .....	138
6.3.2 Análisis químico .....	142
6.3.3 Parámetros de combustión .....	145
6.3.4 Análisis termogravimétrico .....	148
6.3.5 Estudio energético .....	153
<b>6.4. Conclusiones.....</b>	<b>157</b>
<b>6.5. Bibliografía .....</b>	<b>158</b>

## **Capítulo 7. Análisis tecno-económico de los procesos evaluados**

<b>7.1. Introducción .....</b>	<b>167</b>
<b>7.2. Metodología.....</b>	<b>168</b>
7.2.1 Modelo económico.....	168
<b>7.3. Resultados y Discusión.....</b>	<b>173</b>
7.3.1 Escenario base .....	173
7.3.2 Escenario 2 (Variación del precio de venta del producto sólido obtenido) .....	175
7.3.3 Escenario 3 (Variación del precio de gestión del residuo poda de olivo).	177
7.3.4 Escenarios 4 y 5 (Variación en los costes de consumo energético) .....	179

---

---

7.3.5 Escenario 6 ( <i>Variación del porcentaje de inversión subvencionado</i> ).....	183
7.3.6 <i>Suposición de reducción de consumo energético respecto a la estimación inicial</i> .....	185
<b>7.4. Conclusiones</b> .....	191
<b>7.5. Bibliografía</b> .....	194

## **Chapter 8. Conclusions**

<b>8.1 General conclusions</b> .....	199
<b>8.2 Future work</b> .....	202

## **Capítulo 9. Apéndices y Anexos**

<b>Apéndice 1</b> .....	207
<b>Apéndice 2</b> .....	208
<b>Apéndice 3</b> .....	210
<b>Anexo I</b> .....	215
<b>Anexo II</b> .....	225
<b>Anexo III</b> .....	227

---

## ÍNDICE DE TABLAS

### **Capítulo 2. Antecedentes**

<i>Tabla 2.1: Clasificación de los procesos termoquímicos [9-13].....</i>	28
---	----

### **Capítulo 4. HTC de poda de olivo como una forma sostenible de mejorar el potencial energético de la biomasa**

<i>Tabla 4.1: Caracterización de las fases líquida y gaseosa del proceso HTC.....</i>	69
---	----

<i>Tabla 4.2: Análisis inmediato, elemental y PCS de las muestras.....</i>	71
--	----

<i>Tabla 4.3: Índices de combustión y energías de activación .....</i>	77
--	----

### **Capítulo 5. Valorización energética de compost fuera de especificaciones mediante co-HTC con poda de olivo**

<i>Tabla 5.1: Identificación de las muestras y sus mezclas.....</i>	100
---	-----

<i>Tabla 5.2: Parámetros de rendimiento de los hidrochares obtenidos .....</i>	105
--	-----

<i>Tabla 5.3: Valores medios de los parámetros químicos de las tres medidas para OSC.....</i>	106
---	-----

<i>Tabla 5.4: Análisis inmediato de las muestras antes y después del tratamiento térmico .....</i>	108
--	-----

<i>Tabla 5.5: Parámetros de combustión obtenidos de los perfiles TG/DTG para las muestras originales y los hidrochares producidos.....</i>	113
--	-----

<i>Tabla 5.6: Índices y parámetros de combustión calculados mediante TGA.....</i>	117
---	-----

<i>Tabla 5.7: Valores medios de energías de activación para los tres métodos cinéticos evaluados.....</i>	120
---	-----

---

## **Capítulo 6. Pirólisis, torrefacción y HTC de poda de olivo. Comparativa energética y de productos obtenidos**

<b>Tabla 6.1:</b> Análisis inmediato, elemental y de poder calorífico (PCS) de las muestras .....	143
<b>Tabla 6.2:</b> Parámetros de combustión de los carbonizados obtenidos en los distintos tratamientos y variedad de condiciones de operación .....	146
<b>Tabla 6.3:</b> Datos termogravimétricos obtenidos de los perfiles TG/DTG .....	152
<b>Tabla 6.4:</b> Parámetros energéticos considerados para los diferentes tratamientos .....	155

## **Capítulo 7. Análisis tecno-económico de los procesos evaluados experimentalmente**

<b>Tabla 7.1:</b> Resumen de los parámetros utilizados en el modelo económico.....	170
<b>Tabla 7.2:</b> Datos de entrada para los cálculos del proceso.....	171
<b>Tabla 7.3:</b> Parámetros evaluados para cada uno de los escenarios planteados .	172



---

# ÍNDICE DE FIGURAS

## Capítulo 1. Introducción

<i>Figura 1.1: Pilares del programa Horizonte Europa. Adaptado de [1].....</i>	4
<i>Figura 1.2: Consumo global de energía primaria por fuente de combustible fósil [10].....</i>	8
<i>Figura 1.3: Consumo de combustibles fósiles por países [10].....</i>	9
<i>Figura 1.4: Emisiones de CO<sub>2</sub> anuales para 2018 en el mundo [11] .....</i>	10
<i>Figura 1.5: Emisiones de CO<sub>2</sub> anuales durante 2018 en Europa [11].....</i>	10
<i>Figura 1.6: Comparativa de los valores de emisiones de CO<sub>2</sub> desde 1950 hasta la actualidad [11] .....</i>	11
<i>Figura 1.7: Porcentaje de disponibilidad de recursos energéticos renovables en el mundo. Adaptado de [18].....</i>	13
<i>Figura 1.8: Porcentaje de recursos de biomasa. Adaptado de [18].....</i>	14
<i>Figura 1.9: Tecnologías de conversión de biomasa en energía. Adaptado de [29].....</i>	18

## Capítulo 2. Antecedentes

<i>Figura 2.1: Estructura de la biomasa lignocelulósica. Adaptado de [4].....</i>	26
<i>Figura 2.2: Principales vías de reacción de los procesos hidrotermales. Adaptado de [20].....</i>	32
<i>Figura 2.3: Diagrama de fases del agua .....</i>	34
<i>Figura 2.4: Diferentes usos del hidrochar .....</i>	37

## Capítulo 3. Objetivos y Metodología General

<i>Figura 3.1: Esquema general de la metodología seguida.....</i>	54
---	----

---

## **Capítulo 4. HTC de poda de olivo como una forma sostenible de mejorar el potencial energético de la biomasa**

<i>Figura 4.1: Diagrama del reactor de carbonización hidrotermal .....</i>	59
<i>Figura 4.2: Rendimiento de los productos generados durante HTC dependiendo de los parámetros de reacción .....</i>	66
<i>Figura 4.3: Relación entre el rendimiento sólido y el factor de severidad dependiendo de los parámetros de reacción .....</i>	67
<i>Figura 4.4: Diagrama Van Krevelen para los hidrochares y la poda de olivo .....</i>	72
<i>Figura 4.5: Concentración de los macrocomponentes de las muestras en función de los parámetros de reacción .....</i>	74
<i>Figura 4.6: Perfiles DTG de pirólisis de las muestras a diferentes tiempos de reacción: (a) 3 h; (b) 6 h; (c) 9 h.....</i>	75
<i>Figura 4.7: Perfiles DTG de combustión de las muestras a diferentes temperaturas de reacción: (a) 220 °C; (b) 250 °C; (c) 280 °C .....</i>	81
<i>Figura 4.8: Espectros FTIR para cada temperatura dependiendo del tiempo de reacción: (a) 3 h; (b) 6 h; (c) 9 h.....</i>	84

## **Capítulo 5. Valorización energética de compost fuera de especificaciones mediante co-HTC con poda de olivo**

<i>Figura 5.1: Análisis elemental junto con el PCS de las muestras.....</i>	109
<i>Figura 5.2: Perfiles termogravimétricos de combustión a 20 °C/min de las muestras sin tratar: (a) pérdida de masa, (b) velocidad de pérdida de masa.....</i>	111
<i>Figura 5.3: Perfiles termogravimétricos de combustión a 20 °C/min de los hidrochares obtenidos: (a) pérdida de masa, (b) velocidad de pérdida de masa .</i>	112

## **Capítulo 6. Pirólisis, torrefacción y HTC de poda de olivo. Comparativa energética y de productos obtenidos**

<i>Figura 6.1: Esquema del proceso de pirólisis/torrefacción y toma de muestras..</i>	135
<i>Figura 6.2: Distribución de rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa a las diferentes condiciones de reacción. (A) pirólisis; (B) torrefacción; (C) HTC.....</i>	139

---

<b>Figura 6.3:</b> Distribución de los rendimientos energético y de la fracción sólida junto con el ratio de densificación energética. (A) pirólisis; (B) torrefacción; (C) HTC.....	140
<b>Figura 6.4:</b> Perfiles termogravimétricos normalizados (DTG) de las muestras para el tratamiento de pirólisis a las diferentes temperaturas de reacción. (A) 400 °C, (B) 500 °C, (C) 600 °C .....	148
<b>Figura 6.5:</b> Perfiles termogravimétricos normalizados (DTG) de las muestras para el tratamiento de torrefacción a las diferentes temperaturas de reacción. (A) 220 °C, (B) 250 °C, (C) 280 °C .....	149
<b>Figura 6.6:</b> Perfiles termogravimétricos normalizados (DTG) de las muestras para el tratamiento de HTC a las diferentes temperaturas de reacción. (A) 220 °C, (B) 250 °C, (C) 280 °C .....	150

## **Capítulo 7. Análisis tecno-económico de los procesos evaluados experimentalmente**

<b>Figura 7.1:</b> Valores de NPV (k€) para cada una de las tecnologías. ....	173
<b>Figura 7.2:</b> Valores de PI (€/€) para cada tecnología .....	174
<b>Figura 7.3:</b> Variación del NPV con el incremento del precio de venta del producto .....	175
<b>Figura 7.4:</b> Variación del PI con el incremento del precio de venta del producto .....	176
<b>Figura 7.5:</b> Variación del NPV con el incremento del precio de gestión de la poda de olivo.....	178
<b>Figura 7.6:</b> Variación del PI con el incremento del precio de gestión de la poda de olivo.....	178
<b>Figura 7.7:</b> Reparto de gastos en función de la tecnología evaluada .....	180
<b>Figura 7.8:</b> Variación del NPV con la reducción del consumo energético.....	181
<b>Figura 7.9:</b> Variación del PI con la reducción del consumo energético.....	182
<b>Figura 7.10:</b> Variación del NPV con la reducción del precio de la electricidad ...	183
<b>Figura 7.11:</b> Variación del PI con la reducción del precio de la electricidad .....	183
<b>Figura 7.12:</b> Variación del NPV con el porcentaje de inversión cubierta .....	184

---

---

<b>Figura 7.13:</b> Variación del PI con el porcentaje de inversión cubierta .....	185
<b>Figura 7.14:</b> Valores de NPV para las cuatro tecnologías evaluadas cuando el consumo energético se supone un 50% inferior al estimado.....	186
<b>Figura 7.15:</b> Valores de PI para las cuatro tecnologías evaluadas cuando el consumo energético se supone un 50% inferior al estimado.....	187
<b>Figura 7.16:</b> Reparto de gastos en función de la tecnología considerando una reducción del 50% en el consumo energético estimado inicialmente.....	188
<b>Figura 7.17:</b> Variación del NPV con el precio de venta del producto cuando el consumo energético es la mitad del supuesto .....	189
<b>Figura 7.18:</b> Variación del PI con el precio de venta del producto cuando el consumo energético es la mitad del supuesto .....	189
<b>Figura 7.19:</b> Variación del NPV con el precio de gestión de la poda de olivo como residuo cuando el consumo energético es la mitad del estimado.....	190
<b>Figura 7.20:</b> Variación del NPV con el precio de gestión de la poda de olivo como residuo cuando el consumo energético es la mitad del estimado.....	191

---

## ABSTRACT

The European Union's commitment through the Horizon Europe program brings together the challenges of today's society to implement a circular economy model. This program includes a section focused on the use of biomass residues to produce new biofuels, chemical products and different renewable materials.

Under this premise, in this work the energetic recovery of two biomass residues (olive tree pruning and compost that does not meet specifications for sale) was proposed. Hydrothermal carbonization was selected as the treatment to evaluate. Moreover, a comparison with other thermal treatments widely studied such as pyrolysis and torrefaction was carried out.

First, the optimization of the reaction parameters (temperature and time) for the hydrothermal carbonization of olive tree pruning was experimentally carried out. For that, nine reaction conditions were evaluated (220, 250 and 280 °C were selected as reaction temperatures and 3, 6 and 9 hours as reaction times). The results allow to affirm that it is possible to obtain a suitable hydrochar for being used as solid biofuel. Besides, to obtain this hydrochar it is not necessary to treat the biomass at reaction temperatures higher than 250 °C, nor to apply a reaction time greater than 3 hours, since the energy consumption necessary to reach these parameters is not compensated by the improvement of the properties of the solid product.

Once it is experimentally verified that a lignocellulosic biomass such as olive tree pruning is suitable for obtaining a product useful for being used as solid biofuel, the same procedure is proposed for an organic waste with a difficult management (off-specification compost). Due to its composition, this product by itself does not present a good conversion, so it is blended with olive tree pruning at different proportions to manage both residues together. The hydrochar of the blend of 25% compost with 75% olive pruning presents the best results in terms of conversion and physicochemical properties. In this way, the amount of this compost, which has no other use currently, can be reduced.

---

A comparison between dry and wet thermal treatments (i.e., hydrothermal carbonization, pyrolysis and torrefaction) was also proposed. The objective was to compare the obtained products in terms of characteristics of the obtained product and the energy consumption of every process.

For a lignocellulosic biomass with a moderate moisture content, such as olive pruning, torrefaction turned out to be the most appropriate thermal treatment in terms of energy consumption and mass yield obtained. However, the pyrolysis treatment showed a higher carbonization degree of the product, but with a lower mass yield and a much higher energy consumption than the previous one. For hydrothermal carbonization, much more significant variations were observed depending on the severity of the process.

As a last point, carrying out a preliminary techno-economic study to compare all the treatment alternatives was proposed. This analysis, performed with the extrapolated data collected at a laboratory scale, concluded that, if we only consider the production of the solid char, without adding value to the other generated fractions (liquid and gaseous), none of the alternatives is currently profitable, with net present values (NPV) between -35 and -45 M€. This fact demonstrates the great challenge posed by the evolution towards a more sustainable circular economy. Among all, the hydrothermal carbonization of compost and olive tree pruning turned out to be the most profitable treatment at an economic level.

All the conclusions obtained throughout the chapters exposed in this thesis allow opening new research routes to obtain many valuable streams from waste. The results also reveal the present and future challenges that need to be faced to promote the concept of circular economy so necessary in our society nowadays.

---

## RESUMEN

La apuesta de la Unión Europea a través del programa Horizonte Europa agrupa los desafíos de la sociedad actual para implantar un modelo de economía circular. Este programa incluye un apartado centrado en el uso de residuos de biomasa para producir nuevos biocombustibles, productos químicos y diferentes materiales de origen renovable.

Partiendo de esta premisa, en este trabajo se plantea la valorización energética de dos residuos biomásicos (poda de olivo y compost que no cumple especificaciones para su venta). Para ello se ha seleccionado la carbonización hidrotermal como tratamiento a evaluar y se ha realizado una comparativa con otros tratamientos térmicos ampliamente estudiados como son la pirólisis y la torrefacción.

En primer lugar, se lleva a cabo la optimización de los parámetros de reacción (temperatura y tiempo) en la carbonización hidrotermal de poda de olivo. Para ello, se seleccionan nueve condiciones de reacción diferentes (220, 250 y 280 °C como temperaturas de reacción y 3, 6 y 9 horas como tiempos de reacción). Los resultados permiten afirmar que para la obtención de un hidrochar con propiedades combustibles aptas para su uso como biocombustible no es necesario tratar la biomasa a una temperatura superior a 250 °C, ni aplicar un tiempo de reacción mayor a 3 horas, ya que el consumo energético necesario para ello no se compensa con la mejora de las propiedades del sólido.

Una vez que se comprueba que con una biomasa lignocelulósica como la poda de olivo se puede obtener un carbonizado útil como biocombustible a unas condiciones de operación optimizadas, se plantea el mismo procedimiento para un residuo orgánico de difícil gestión como es el compost fuera de especificaciones. Debido a su composición, este producto por sí solo no presenta una buena conversión, por lo que se va a mezclar con diferentes proporciones de poda de olivo para gestionarlos de manera conjunta. De todas las mezclas evaluadas, el hidrochar con un 25% de compost y un 75% de poda

---

de olivo es el que presenta los mejores resultados en cuanto a conversión y propiedades fisicoquímicas. De este modo se puede reducir la cantidad de este compost que actualmente no tiene ninguna utilidad, valorizándolo energéticamente.

Visto que la carbonización hidrotermal resulta adecuada para convertir estos residuos en biocombustibles sólidos, se plantea la comparativa con otros tratamientos térmicos en seco para ver las diferencias entre ellos en términos de producto generado y consumo energético necesario para ello. Para una biomasa con un contenido en humedad moderado, como es la poda de olivo, el tratamiento de torrefacción resulta ser el más adecuado en términos de consumo energético y rendimiento másico. Sin embargo, mediante la pirólisis se consigue una mayor carbonización del producto, pero con un rendimiento menor y un consumo energético muy superior al anterior. Para la carbonización hidrotermal se aprecian variaciones mucho más significativas con la severidad del proceso.

Como último punto se plantea realizar un estudio preliminar a nivel económico para comparar todas las alternativas de tratamiento. Este análisis realizado con los datos extrapolados recogidos a escala laboratorio concluye que, si solo consideramos la producción de carbonizado, sin darle valor añadido a las otras fracciones generadas (líquida y gaseosa), ninguna de las alternativas resulta rentable, con valores actuales netos entre -35 y -45 M€. Este hecho demuestra el gran desafío que plantea la evolución hacia una economía circular más sostenible. De entre todas, la carbonización hidrotermal de compost y poda de olivo resulta ser la más rentable a nivel económico.

Todas las conclusiones obtenidas a lo largo de los capítulos expuestos en esta tesis permiten abrir nuevas vías de investigación para conseguir obtener muchas corrientes valiosas a partir de residuos, fomentando de este modo el concepto de economía circular tan necesario en la sociedad actual.



---

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AGV</b>	Ácidos grasos volátiles
<b>AIE</b>	Agencia Internacional de la Energía
<b>ATR</b>	Reflectancia total atenuada
<b>CE</b>	Conductividad eléctrica
<b>CF</b>	Carbono fijo
<b>COT</b>	Carbono orgánico total
<b>CTR</b>	Centro de tratamiento de residuos
<b>C<sub>i</sub></b>	Índice de combustión
<b>C<sub>inv</sub></b>	Coste de inversión
<b>C<sub>loan</sub></b>	Coste del préstamo
<b>C<sub>il</sub></b>	Interés del préstamo
<b>C<sub>mo</sub></b>	Costes de mantenimiento y gastos generales
<b>C<sub>df</sub></b>	Coste de depreciación
<b>C<sub>ins</sub></b>	Coste del seguro
<b>C<sub>inst</sub></b>	Coste de instalación
<b>C<sub>el</sub></b>	Coste de electricidad
<b>C<sub>labu</sub></b>	Coste laboral por trabajador contratado
<b>DCF</b>	Método de flujo de caja descontado
<b>DMF</b>	2,5-dimetilfurano
<b>DPBT</b>	Tiempo de recuperación de la inversión descontado
<b>DTG</b>	Velocidad de pérdida de masa
<b>D<sub>i</sub></b>	Índice de ignición
<b>DTG<sub>max</sub></b>	Máxima velocidad de combustión
<b>DTG<sub>med</sub></b>	Velocidad media de combustión
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de activación
<b>EDR</b>	Ratio de densificación energética
<b>ENAC</b>	Entidad Nacional de Acreditación
<b>EY</b>	Rendimiento energético
<b>E<sub>s</sub></b>	Energía de secado
<b>E<sub>r</sub></b>	Energía consumida por el reactor durante la reacción
<b>E<sub>m</sub></b>	Energía contenida en las muestras
<b>E<sub>cons</sub></b>	Energía eléctrica consumida en el proceso
<b>FCY</b>	Rendimiento de carbono fijo
<b>FTIR</b>	Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier

---

<b>GEI</b>	Gas de efecto invernadero
<b>GNS</b>	Gas natural sintético
<b>HAP</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
<b>HE</b>	Horizonte Europa
<b>HMF</b>	2,5-hidroxi-metilfurfural
<b>HTC</b>	Carbonización hidrotermal
<b>HTG</b>	Gasificación hidrotermal
<b>HTL</b>	Licuefacción hidrotermal
<b>IRR</b>	Tasa interna de retorno
$I_t$	Entradas de efectivo
<b>MV</b>	Materia volátil
<b>MY</b>	Rendimiento másico
$n$	Vida útil del proyecto
<b>NPV</b>	Valor actual neto
<b>NT</b>	Nitrógeno total
<b>OFW</b>	Método cinético Ozawa-Flynn-Wall
<b>OP</b>	Poda de olivo
<b>OSC</b>	Compost fuera de especificaciones
$O_t$	Salidas de efectivo
<b>PCS</b>	Poder calorífico superior
<b>PI</b>	Índice de rentabilidad
$p_{char}$	Precio de venta del char
$p_{res}$	Precio de gestión del residuo
$p_{mo}$	Porcentaje de mantenimiento y costes generales
$p_{df}$	Porcentaje de depreciación
$p_{ins}$	Porcentaje de seguro
$p_{el}$	Precio de la electricidad
$Q_{char}$	Caudal de char
$Q_{res}$	Caudal de residuo
$Q_{feed}$	Caudal de entrada de residuo
<b>R</b>	Factor de severidad
<b>RSU</b>	Residuos sólidos urbanos
$r_d$	Tasa de descuento
$r_{int}$	Ratio de interés
<b>TG</b>	Pérdida de masa
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico

---

---

<b>T<sub>i</sub></b>	Temperatura de ignición
<b>T<sub>p</sub></b>	Temperatura pico
<b>T<sub>b</sub></b>	Temperatura de burnout o fin de combustión
<b>t<sub>i</sub></b>	Tiempo a la temperatura de ignición
<b>t<sub>p</sub></b>	Tiempo a la temperatura de la DTGmax
<b>UE</b>	Unión Europea

---



# 1. Introducción general



## 1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO ACTUAL

En la próxima década la sociedad en la que vivimos va a tener que afrontar una serie de retos, consecuencia directa de nuestro alto nivel de vida. Entre ellos se encuentran: (1) la reducción del consumo de recursos naturales; (2) la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEIs), causa principal del cambio climático; y (3) la necesidad de incorporar fuentes de energía alternativas que sean capaces de sustituir a los combustibles fósiles tradicionales. Para abordar estos problemas, la Unión Europea (UE) está planificando actualmente nuevas estrategias a través del nuevo Programa Horizonte Europa (HE) [1]. El primer plan estratégico de este programa da algunas orientaciones para acabar con la dependencia de los recursos no renovables y persigue la transición hacia una economía circular basada en recursos renovables. Entre las alternativas que se proponen en este programa se encuentra el uso de biomasa y residuos para producir biocombustibles, materiales y productos químicos renovables. Sin duda, el uso de biomasa y residuos promoverá la creación de cadenas de suministro bio-sostenibles para establecer políticas de bioeconomía circular [2,3].

### 1.1.1 Programa Horizonte Europa y Pacto Verde Europeo

El programa Horizonte Europa (HE) es una iniciativa de investigación científica que reemplaza al programa Horizonte 2020, con un periodo de actuación de 2021 a 2027 y un presupuesto de 100 billones de euros. Los pilares sobre los que se estructura el HE se detallan en la Figura 1.1.

El cambio climático y la transición hacia un desarrollo sostenible afectarán a muchos aspectos de la sociedad y de la economía europeas actuales, especialmente a aquellos sectores y regiones con elevadas emisiones de carbono. Si bien esta transición provocará cambios de gran alcance en las industrias europeas, Europa ofrece un buen punto de partida para transformar estos desafíos en nuevas oportunidades difundiendo soluciones en todo el mundo.



**Figura 1.1. Pilares del programa Horizonte Europa. Adaptado de [1]**

Europa se centra, quizás más que cualquier otra parte del mundo, en fomentar la competitividad de forma sostenible, haciendo que las empresas europeas ya representen cinco de las diez mayores compañías de tecnologías limpias del mundo [1]. En este sentido, los principales objetivos del programa HE, a través de su segundo pilar, son: (1) generar conocimiento; (2) fortalecer el impacto de la investigación y la innovación en el desarrollo, apoyo e implementación de las políticas de la UE y; (3) apoyar el acceso a soluciones innovadoras con su adopción en la industria europea. En resumen, este pilar busca abordar desafíos globales como el cambio climático y el desarrollo sostenible.

Para preservar nuestro medio ambiente, nuestra biodiversidad y hacer de Europa un continente climáticamente neutro del mundo para 2050, es necesario cambiar la forma en que producimos, comercializamos y consumimos, además de impulsar transformaciones tecnológicas, económicas y sociales sin precedentes.

A través del Pacto Verde Europeo, la UE encabezará los esfuerzos globales hacia las economías circulares y las tecnologías verdes limpias, y trabajará para descarbonizar las industrias intensivas en energía. El Pacto Verde



---

también garantizará que la transición sostenible en curso sea socialmente justa y no deje atrás a ningún ciudadano o región de la UE, al tiempo que protege la salud de los ciudadanos de la degradación ambiental y la contaminación abordando la calidad del aire y el agua. En el ámbito del cambio climático, la UE está a la vanguardia de la aplicación del Acuerdo de París, y la Comisión Europea ha adoptado una visión para lograr una economía climáticamente neutra para 2050.

Los esfuerzos para lograr la neutralidad climática también ofrecen oportunidades para nuevos puestos de trabajo y crecimiento en el comercio y la industria europeos, donde muchas empresas, antiguas y futuras, tienen una ventaja competitiva. Las inversiones en investigación e innovación relacionadas con lo digital, la industria y el espacio ayudarán a transformar la UE en una economía circular y climáticamente neutra, y se centrarán en los impactos, especialmente en las siguientes áreas:

- Industrias europeas climáticamente neutras, circulares y limpias. Esto se puede lograr mediante: (1) la instalación de plantas en varias regiones con cero emisiones y residuos; (2) el desarrollo de procesos innovadores de bajas emisiones de carbono, especialmente en industrias de uso intensivo de energía; (3) los esfuerzos en nuevas tecnologías para producir productos sostenibles.
- Lograr una mayor autonomía en materias primas críticas, aumentando la eficiencia de los recursos o reemplazando las fuentes tradicionales, reciclando o mejorando la producción primaria.

Las inversiones en investigación e innovación sobre el clima, la energía y la movilidad se centrarán en los impactos que esta tiene, especialmente en los siguientes campos [1]:

- Ciencia climática y soluciones para una sociedad climáticamente neutra y resiliente.
- Nuevas soluciones transectoriales competitivas para la descarbonización, como baterías, hidrógeno y otros tipos de almacenamiento (químico, mecánico, eléctrico y térmico), así como edificaciones e infraestructuras

sostenibles que permitan soluciones bajas en carbono y otras tecnologías de vanguardia.

- Un sistema de energía neta de gases de efecto invernadero rentable con un enfoque en fuentes renovables.
- Soluciones de transporte competitivas y bajas en carbono para el transporte por carretera, ferroviario, aéreo y marítimo.

Las inversiones en investigación e innovación en alimentos, bioeconomía, recursos naturales, agricultura y medio ambiente promoverán el conocimiento, desarrollarán capacidades y desarrollarán y demostrarán soluciones innovadoras para acelerar la transición a la sostenibilidad. Se buscarán los siguientes efectos:

- La mejora del conocimiento y la innovación sentarán las bases de la neutralidad climática al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar el sumidero y el almacenamiento de carbono, así como la gestión de los recursos hídricos y los sistemas de producción.
- Una mejor comprensión de las fronteras para obtener soluciones innovadoras para el uso de los recursos naturales, así como para la prevención y eliminación de la contaminación, garantizando suelos saludables, agua y aire limpios para todos.
- Una mejor comprensión de los cambios de comportamiento, socioeconómicos y demográficos que conduce a enfoques innovadores que impulsan la sostenibilidad y el desarrollo equilibrado de las zonas rurales y urbanas.

### **1.1.2 Concepto de economía circular**

Durante las últimas décadas, el concepto de economía circular se ha creado como una herramienta política para redefinir el crecimiento, centrándose en los beneficios positivos que genera la reutilización de residuos en la sociedad. De hecho, los gobiernos son propensos al uso de esta idea, y muchos países como Japón, Canadá, China y todos los países pertenecientes a la UE, han comenzado a lanzar políticas que apliquen la noción de economía circular. Las razones son claramente económicas ya que, de acuerdo con los últimos datos

---

de la Unión Europea, se podrían crear anualmente 600.000 millones de euros en el sector manufacturero [4].

Además, el concepto de economía circular abarca tanto el crecimiento económico como el desarrollo sostenible. Una economía circular es restauradora y regenerativa por diseño, y se propone mantener siempre los productos, componentes y materiales en sus niveles más altos de uso. Además, la economía circular es un ciclo de desarrollo continuo positivo que preserva e incrementa el capital natural, optimiza el rendimiento de los recursos y minimiza los riesgos del sistema de la humanidad, gestionando stocks finitos y flujos renovables. Además, funciona eficazmente a cualquier escala [5].

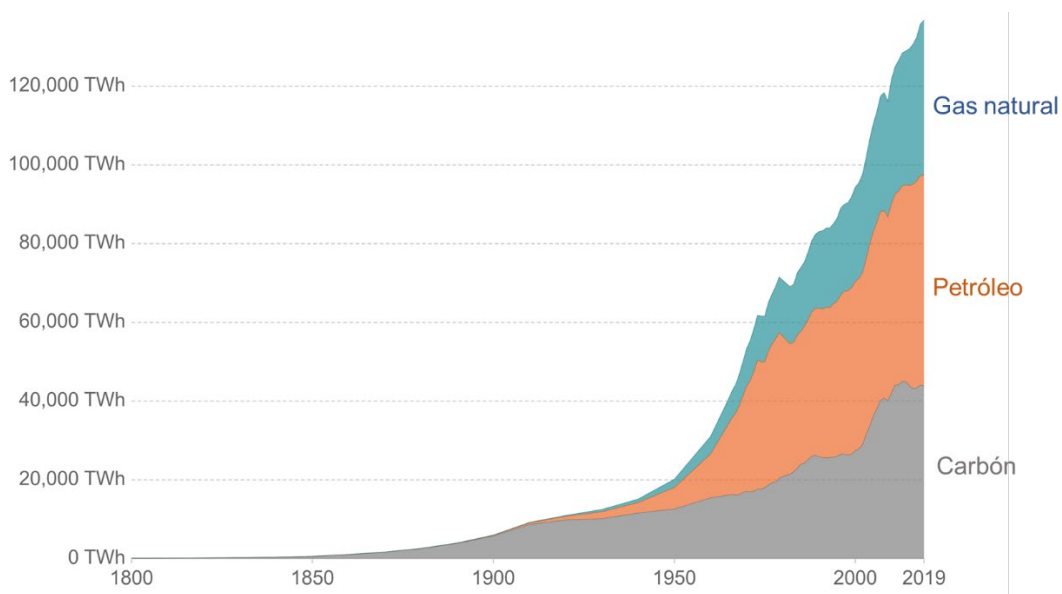
De acuerdo con este concepto, se pueden señalar como características clave de una economía circular las siguientes [6,7]:

- Reducir recursos naturales. Explotación minimizada y optimizada de materias primas, aportando más valor con menos materiales. Reducción de la dependencia de las importaciones de recursos naturales. Uso eficiente de todos los recursos naturales. Minimización del consumo total de agua y energía.
- Emplear más recursos renovables y reciclables. Reemplazar los recursos no renovables por recursos renovables con niveles de suministro sostenibles. Mayor proporción de materiales reciclables y reciclados que pueden reemplazar a los materiales vírgenes. Extraer materias primas de forma sostenible, solo cuando no haya más opciones disponibles.
- Reducir emisiones. Reducción de emisiones a lo largo de todo el ciclo del material. Menos contaminación gracias a ciclos de materiales limpios.
- Reducir las pérdidas de material y residuos. Minimizar la acumulación de residuos. Limitar y tratar de minimizar la cantidad de residuos incinerados y vertidos. Minimizar las pérdidas ocasionadas por la disipación de recursos.
- Mantener el valor de los productos, componentes y materiales en la economía. Prolongar la vida de los productos, manteniendo el valor de los

productos en uso. Reutilizar componentes. Preservar el valor de los materiales en la economía, mediante un reciclaje de alta calidad.

### 1.1.3 Problemática de los combustibles fósiles

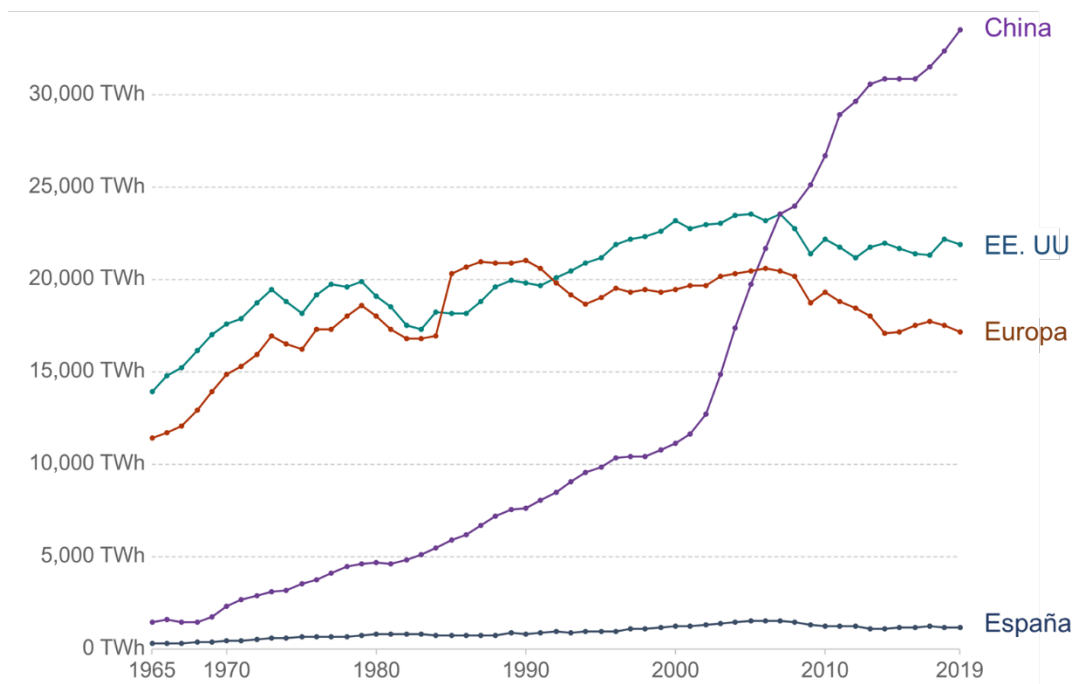
Cerca del 85% del total de la energía consumida a nivel mundial se obtiene a partir de combustibles fósiles (carbón, gas natural, petróleo y sus derivados) [8]. El consumo masivo de estos combustibles lleva asociado diferentes problemas tanto económicos, como sociales o medioambientales. El primer problema relacionado con estos combustibles es su disponibilidad. El ritmo de consumo de combustibles fósiles aumenta cada año para satisfacer la demanda de las potencias industriales emergentes. Este crecimiento se puede observar ver en la figura 1.2, donde se representa el consumo global de energía primaria por fuente de combustible fósil. A esta velocidad de consumo se estima que las reservas de estos combustibles puedan agotarse en pocos años. Estudios recientes afirman que al ritmo actual, las reservas de petróleo y de gas natural se agotarán en aproximadamente 50 años, mientras que las de carbón aguantarían hasta dentro de 132 años, aproximadamente [9].



**Figura 1.2. Consumo global de energía primaria por fuente de combustible fósil [10]**

Potencias como China o EE. UU. son las mayores consumidoras de este tipo de combustibles, como se observa en la figura 1.3, donde se muestra el consumo de combustibles fósiles por países. En esta figura se puede ver cómo

Europa presenta un consumo inferior a países como EE. UU o China. Este último país muestra un crecimiento muy pronunciado en los últimos años debido principalmente a su mayor desarrollo industrial. Respecto a España se observa una tendencia más o menos constante de consumo de combustibles fósiles con un ligero descenso en los últimos años debido a la inclusión de energías renovables.

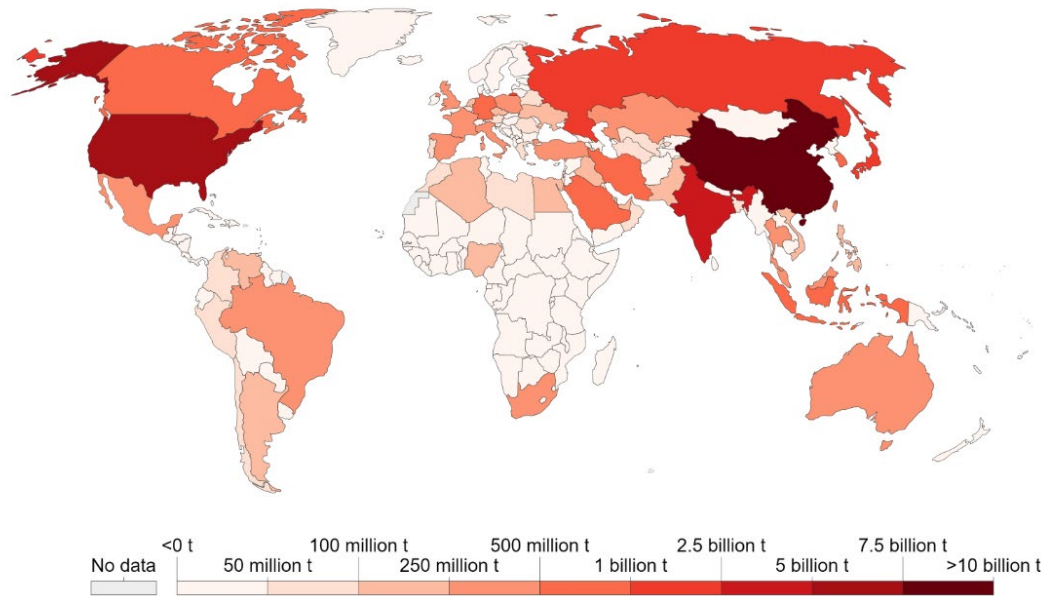


**Figura 1.3. Consumo de combustibles fósiles por países [10]**

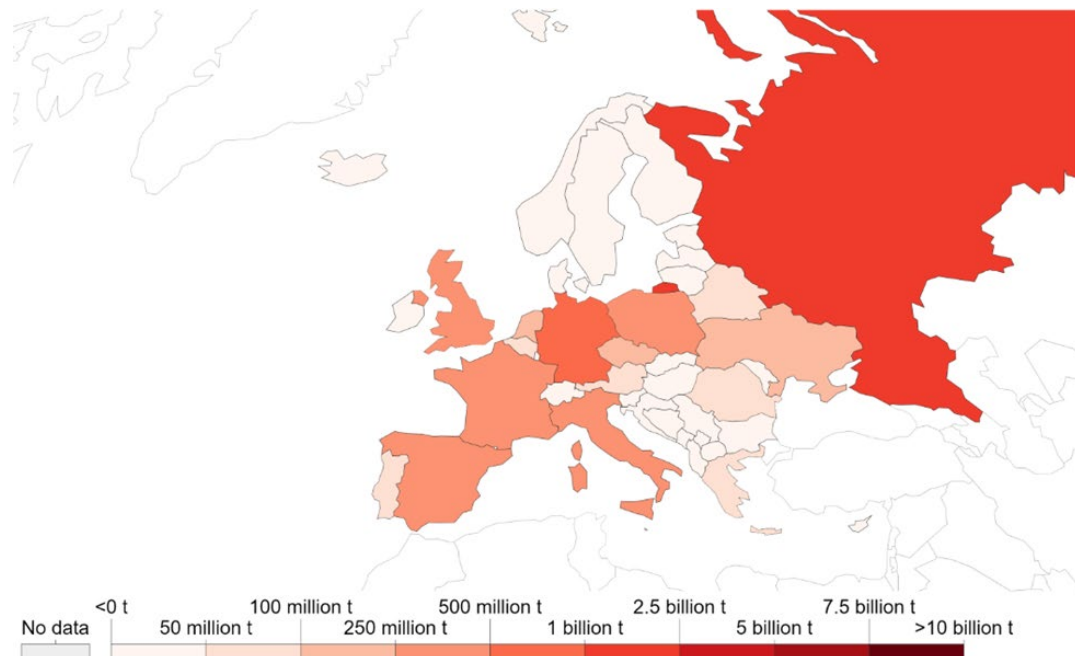
Otro de los mayores problemas que presentan estos combustibles es su contribución al calentamiento global mediante las emisiones de gases de efecto invernadero que se generan durante su combustión para producir energía.

En la figura 1.4 se representan las emisiones de CO<sub>2</sub> anuales para el año 2018. Estas emisiones provienen de la quema de estos combustibles fósiles para la generación de electricidad y la fabricación de cemento. En la figura 1.5 se pueden ver estas emisiones para Europa, mientras que en la figura 1.6 se observa la comparativa de estas emisiones a lo largo de los últimos años de España respecto al total de la UE y algunos países destacados.

Es evidente que países como China, EE. UU. y la India son los que más contribuyen al total de emisiones de gases de efecto invernadero. Dentro de Europa, Rusia es el país con mayor contribución a estas emisiones.

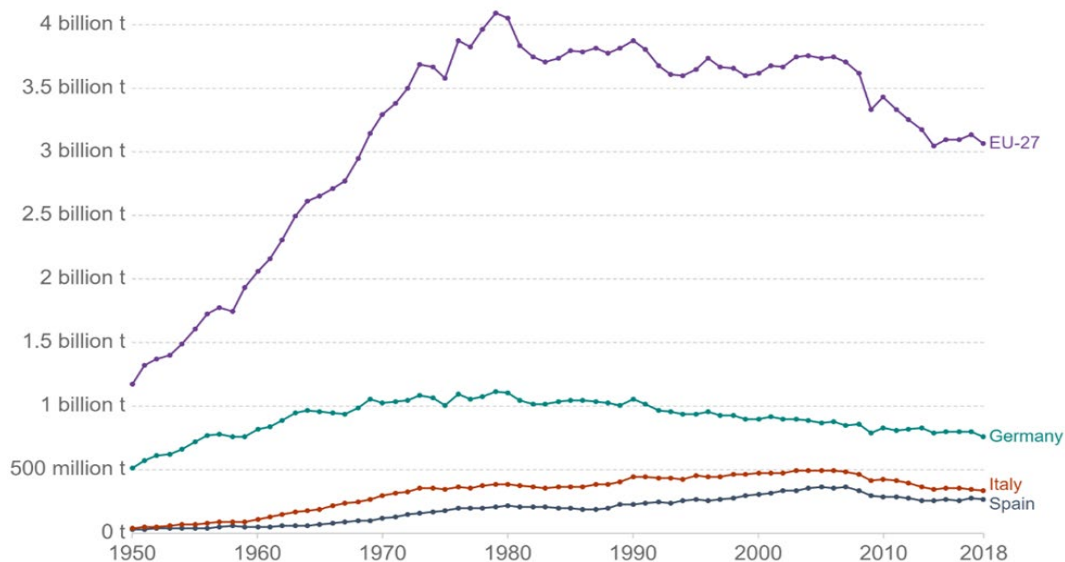


**Figura 1.4. Emisiones de CO<sub>2</sub> anuales para 2018 en el mundo [11]**



**Figura 1.5 Emisiones de CO<sub>2</sub> anuales durante 2018 en Europa [11]**

Con la introducción de políticas más ambiciosas respecto al uso de energías renovables que no contribuyan a la emisión de GEIs se ha conseguido que estas emisiones se mantengan más o menos constantes en los últimos años, apreciándose además un ligero descenso.



**Figura 1.6. Comparativa de los valores de emisiones de CO<sub>2</sub> desde 1950 hasta la actualidad [11]**

Las energías renovables son fuentes de energía limpia, son inagotables y cada vez más competitivas. A diferencia de los combustibles fósiles presentan una alta diversidad, abundancia y un interesante potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta. Además, sus costes se mantienen con una tendencia a la baja de forma sostenida, mientras que la tendencia general de costes de los combustibles fósiles es la opuesta. Según las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), la participación de las energías renovables en el suministro eléctrico global pasará del 26% en 2018 al 44% en 2040 [12]. Por tanto, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, diversificar los suministros de energía o reducir la dependencia de los mercados de los combustibles fósiles (sobre todo petróleo y gas), son algunos de los beneficios que se consiguen con el uso de energías renovables. Además, el crecimiento de este tipo de energías estimula el empleo en la UE, creando puestos de trabajo en lo que se consideran “tecnologías verdes” [13].

Recursos naturales como el sol, el agua, el viento o la biomasa son fuentes de energía renovable que no contribuyen a la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Además, estos recursos permiten desarrollar tecnologías limpias que pueden sustituir a las que actualmente se están utilizando, basadas en combustibles fósiles. De entre estas, la biomasa es la única fuente renovable de carbono orgánico disponible en nuestro planeta. A partir de esta fuente se pueden obtener biocombustibles que generan significativamente menos emisiones de GEIs que los de origen fósil, llegando incluso a obtener un balance de carbono neutro si se producen de manera eficiente [14].

## **1.2 GESTIÓN Y VALORIZACIÓN DE RESIDUOS**

Como parte del paquete de medidas enfocadas a la transición hacia una economía circular, la UE ha adoptado la Directiva 2018/851. Esta legislación refuerza lo que se conoce como jerarquía de residuos, es decir, exige que cada estado miembro adopte medidas específicas para priorizar la prevención, reutilización y reciclado de los residuos, por delante del depósito en vertedero y la incineración, logrando de este modo que la economía circular sea una realidad [15].

En España la gestión de residuos se rige por los mismos principios que en la UE. Se considera que la gestión inadecuada o el abandono de residuos afectan a los ecosistemas y a la salud humana, provocando una posible contaminación del agua, del aire y/o del suelo. Sin embargo, cuando existe una adecuada gestión de los residuos, estos pueden convertirse en recursos que contribuyan al desarrollo sostenible y la conservación de materias primas [16].

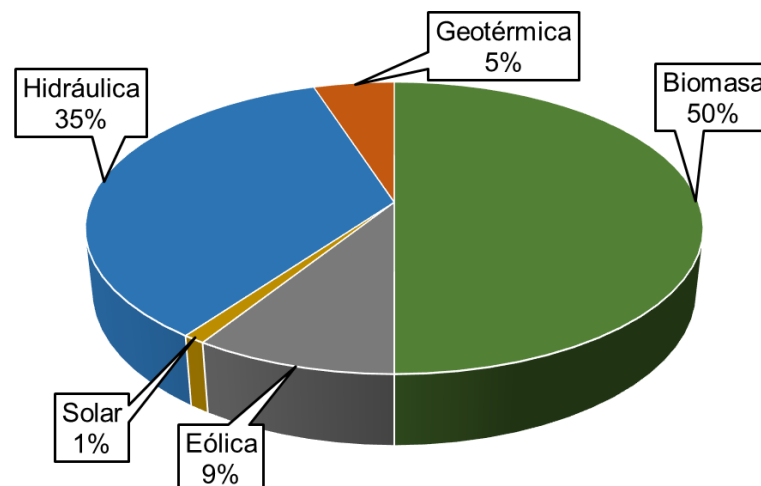
En este trabajo los esfuerzos se centran en la gestión y valorización de residuos biomásicos, por lo que estos se definen a continuación. La biomasa se considera la principal fuente de energía y la mayor alternativa potencial de sustitución de combustibles fósiles y podría ser suficiente para el suministro de combustible en la sostenibilidad futura. Como tal, la biomasa se clasifica en el cuarto lugar como fuente de energía más importante después del carbón, el petróleo y el gas natural [17].



### 1.2.1 Residuos biomásicos

Los residuos biomásicos abarcan una amplia gama de materiales que incluyen residuos forestales, residuos agrícolas, residuos del procesamiento de alimentos, estiércol animal, cultivos acuícolas y residuos sólidos urbanos. Las plantaciones y residuos forestales como árboles, arbustos y matorrales se clasifican como biomasa leñosa; mientras que los cultivos y residuos agrícolas, incluidos los cultivos energéticos dedicados, los residuos industriales, el estiércol animal y los desechos domésticos se clasifican como biomasa no leñosa y residuos procesados [18].

Este tipo de residuos pueden causar serios problemas de salud o ambientales si no se eliminan adecuadamente. Los residuos biomásicos se consideran actualmente un material de bajo valor y en gran parte se subutilizan. Sin embargo, su papel como recurso útil para crear resultados de valor añadido se ha vuelto cada vez más reconocido. El desarrollo eficiente de residuos de biomasa en productos innovadores puede abordar las preocupaciones ambientales, reducir la dependencia de los recursos petrolíferos y aumentar la eficiencia económica [19]. En la figura 1.7 se representa la disponibilidad de recursos energéticos a nivel mundial.

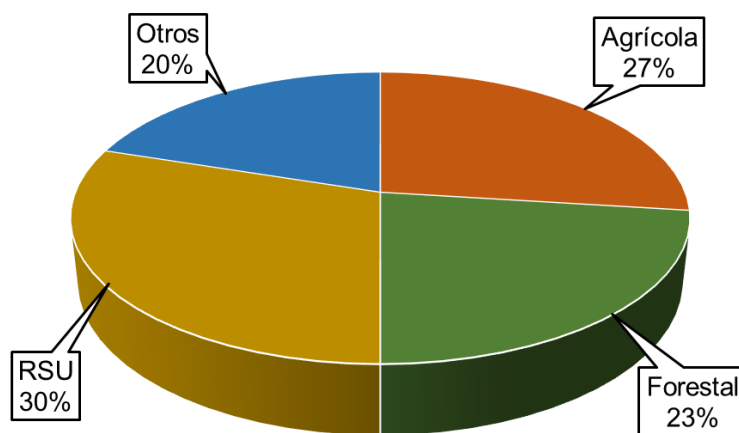


**Figura 1.7. Porcentaje de disponibilidad de recursos energéticos renovables en el mundo. Adaptado de [18]**

En esta figura se ve cómo la biomasa es la fuente renovable más utilizable suponiendo un 50% de la disponibilidad de estos recursos. Las principales

características de la biomasa como fuente energética son su fácil y abundante disponibilidad, su amplia difusión, renovabilidad y versatilidad.

En la figura 1.8 se muestra el reparto de los recursos de la biomasa. Aquí se observa cómo los cultivos y residuos agrícolas, junto con los residuos industriales y domésticos, son los más producidos, con un 27% y un 30% por cada parte, respectivamente. Aunque la silvicultura solo produce alrededor del 23% de la biomasa, debido a su valor calorífico relativamente alto, la biomasa leñosa es el recurso más prometedor y se prevé que su importancia y demanda aumenten significativamente en el futuro [18].



**Figura 1.8. Porcentaje de recursos de biomasa. Adaptado de [18]**

Visto que la biomasa es la fuente energética con mayor disponibilidad a nivel global, a continuación, se definen las dos categorías de residuos biomásicos a las cuales pertenecen los residuos utilizados en este trabajo.

#### *1.2.1.a Residuos sólidos urbanos*

Los residuos sólidos urbanos (RSU) son uno de los principales residuos generados en las ciudades. El crecimiento de la población conduce a un mayor consumo de recursos. Esto conlleva a que la cantidad de residuos generada sea cada vez mayor, y su gestión sea un tema de preocupación social creciente. Aunque este tipo de residuos representa menos de una décima parte del total de 2500 millones de toneladas de residuos generados anualmente en la UE, son

---

muy visibles y tienen una naturaleza compleja, debido a su composición, múltiples fuentes y vínculo con patrones de consumo [20].

El depósito de los residuos en vertederos no tiene sentido en una economía circular, ya que puede favorecer la contaminación de las aguas, el suelo y el aire. De aquí a 2035 la cantidad de residuos municipales depositados en vertederos tendrá que reducirse hasta el 10% o menos de la cantidad total de residuos municipales generados. Además, la legislación europea establece nuevos objetivos de reciclado de residuos municipales. En 2025, tendrá que reciclarse como mínimo el 55% de estos, y este objetivo ascenderá al 60% para 2030 y al 65% para 2035 [15]. Según estadísticas, el 46% de los residuos urbanos de la UE se recicla o composta. Sin embargo, las prácticas de gestión de residuos varían mucho entre los países miembros, y bastantes países siguen vertiendo grandes cantidades de estos residuos [20].

Comúnmente, existen cuatro soluciones generales para tratar los desechos durante una cadena de suministro inversa: (1) Reducir la generación de desechos; (2) Reutilizar los artículos necesarios; (3) Recoger, eliminar y recuperar materiales reciclables; (4) Convertir los residuos en energía.

Los RSU son importantes desde una perspectiva energética y pueden actuar como una fuente importante de energía renovable. La conversión de residuos en fuentes energéticas es una forma interesante desde dos perspectivas, la gestión de residuos y la producción de energía. El aumento de este tipo de proyectos reduce el volumen de desechos, reduce los riesgos de contaminación para la salud y mejora los servicios energéticos [21].

#### *1.2.1.b Residuos forestales y agrícolas*

Las industrias forestales generan grandes cantidades de residuos desde la extracción hasta el producto final, y pueden ser considerados como una importante fuente de biomasa con gran potencial para la generación de energía térmica o eléctrica. Este tipo de biomasa puede provenir de bosques de rebrote natural, plantaciones forestales, producción anual de cultivos de campo, producción de algas o de residuos de cualquiera de los anteriores [22]. Los residuos agrícolas disponibles incluyen diversos residuos de cultivos y plantas,

desechos de frutas y verduras, pastos, y muchos otros subproductos de diversos procesos agrícolas [23]. Estos residuos contienen una gran fracción de sustancias lignocelulósicas compuestas por celulosa, hemicelulosa y lignina. La abundancia relativa de estos tres componentes es muy diferente para cada tipo de biomasa forestal y/o agrícola.

En España, como país mediterráneo, uno de los cultivos agrícolas más extendido es el olivo. La industria del aceite de oliva en España genera alrededor de  $3.2 \times 10^6$  toneladas de residuos de aceituna y  $2 \times 10^6$  de estas toneladas corresponden a poda de olivo. Con una superficie mundial dedicada de 12 Mha en más de 40 países, el sector de la aceituna definitivamente juega un papel crucial en el desarrollo de una bioeconomía en los países mediterráneos y en todo el mundo [24]. Una hectárea de olivar genera de media unas 3 toneladas de restos de poda de olivos, lo que lleva a producir más de  $3.3 \times 10^7$  toneladas de biomasa en todo el mundo. Generalmente, los restos de la poda de olivo se trituran y se entierran en el suelo o se dejan en la tierra para ser incinerados, lo que no solo causa contaminación del aire (por emisiones de  $\text{CO}_2$ ) sino que también mineraliza el suelo y aumenta los riesgos de propagación de plagas y accidentes por incendio [25].

La baja densidad aparente de esta biomasa, su dispersión en un área extensa y la falta de conocimiento sobre su proceso cinético de combustión, hacen que este residuo no sea adecuado para su uso como combustible en aplicaciones industriales. En consecuencia, quemar o esparcir en los campos estos residuos son las formas más comunes de eliminar estos desechos [26].

Como alternativa atractiva a estas prácticas convencionales, la biomasa de la poda del olivo representa una excelente materia prima para la producción de biocombustibles y otros compuestos de valor agregado dentro de un contexto de biorrefinería [24].

### **1.3 ENERGÍA DE LA BIOMASA**

Últimamente son muchas las tecnologías y los procesos industriales a nivel mundial que utilizan como fuente de energía la biomasa. Además de su

---

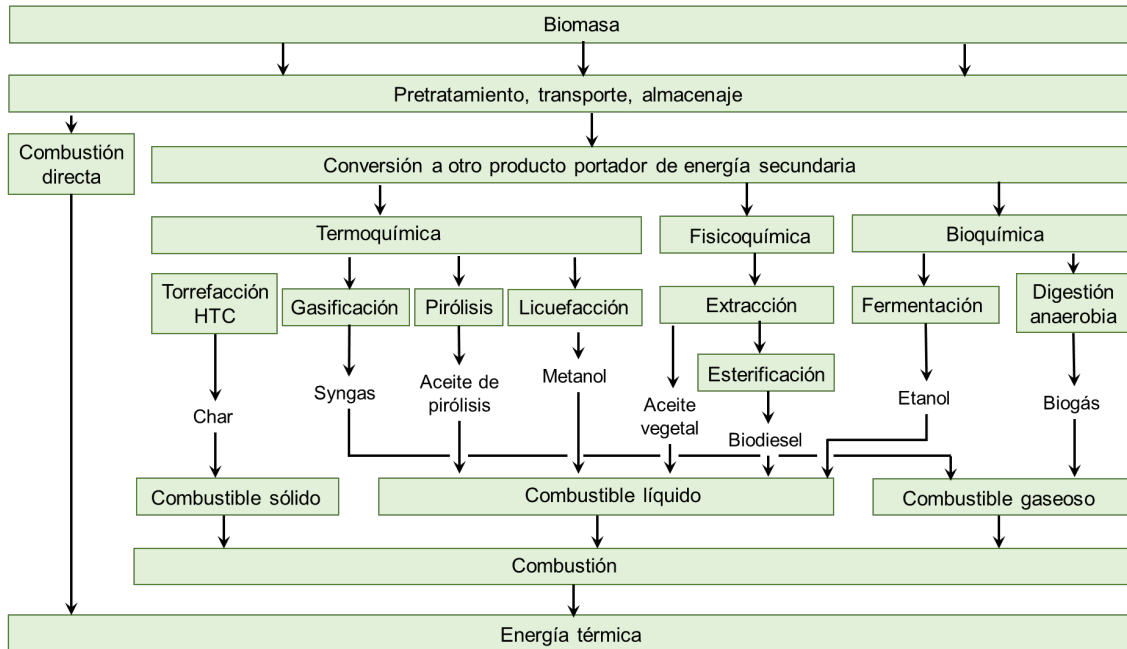
conversión térmica mediante procesos de combustión, actualmente existen principalmente tres tecnologías de conversión disponibles: bioquímica, termoquímica y fisicoquímica. La razón principal detrás del interés reciente en la producción de bioenergía es el suministro potencialmente ilimitado de biomasa disponible, debido a su renovabilidad. Por lo tanto, la biomasa es el único recurso de carbono natural que está disponible en cantidades lo suficientemente grandes como para sustituir a los combustibles fósiles. Debido a este potencial de regeneración, el ciclo del carbono que conecta la producción y la combustión de productos es favorable en comparación con los combustibles fósiles que son finitos. Por lo tanto, la variedad de procesos de conversión de energía de biomasa presenta una oportunidad viable para combatir tanto el calentamiento global como el cambio climático.

La producción de biomasa es alrededor de 8 veces mayor que el consumo mundial anual total de energía de otras fuentes de energía renovable y actualmente es la fuente de energía renovable más grande, con una producción estimada en 146 millones de toneladas métricas al año, debido al crecimiento mayoritariamente de plantas silvestres [27]. Además, la biomasa puede utilizarse en varios sectores, como la generación de calor o energía, fabricación de biocombustibles y la de productos bioquímicos (disolventes, adhesivos, plásticos, tintas y lubricantes) [28]. Especialmente, la biomasa se considera la única fuente de energía renovable que puede reemplazar a los combustibles fósiles líquidos.

En la figura 1.9 se exponen las diferentes vías de obtención de productos secundarios a partir de biomasa. Como se muestra en esta figura, las tecnologías de conversión de biomasa en energía se pueden dividir en diferentes categorías. El enfoque convencional para la valorización energética de residuos ha sido la combustión directa o incineración, generando directamente calor. Sin embargo, desde la década de 1970 se han desarrollado enfoques termoquímicos más avanzados, como la pirólisis, la gasificación o la carbonización hidrotermal. En general, estas tecnologías alternativas se han aplicado a corrientes seleccionadas de residuos, y en una escala menor que la incineración. En un primer paso, estos residuos biomásicos se convierten en un portador de energía

---

secundario (un producto combustible líquido, gas o sólido), mientras que en un segundo paso se queman estos productos (turbina de gas o motor de gas) para producir calor y/o electricidad. La conversión de biomasa sólidas en portadores de energía secundarios permite un proceso más limpio y eficiente [29].



**Figura 1.9 Tecnologías de conversión de biomasa en energía. Adaptado de [29]**

Las rutas termoquímicas ofrecen muchas ventajas sobre las rutas bioquímicas o fisicoquímicas, algunas de las cuales incluyen: (1) la capacidad de manejar una amplia variedad de materias primas, (2) la alta eficiencia energética, (3) una mayor eficiencia de conversión y (4) tiempos de reacción más cortos. Por lo tanto, las rutas de conversión termoquímica han recibido una inmensa atención recientemente para la producción de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos a partir de biomasa [30].

---

## 1.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Commission. Orientations towards the first Strategic Plan implementing the research and innovation framework programme Horizon Europe 2019:142.
- [2] Mirkouei A, Haapala KR, Sessions J, Murthy GS. A review and future directions in techno-economic modeling and optimization of upstream forest biomass to bio-oil supply chains. *Renew Sustain Energy Rev* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.053>.
- [3] Schipfer F, Kranzl L. Techno-economic evaluation of biomass-to-end-use chains based on densified bioenergy carriers (dBECs). *Appl Energy* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.219>.
- [4] Korhonen J, Honkasalo A, Seppälä J. Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecol Econ* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>.
- [5] Cerdá E, Khalilova A. Economía Circular, Estrategia Y Competitividad Empresarial. *Econ Ind* 2016.
- [6] De Wit M, Bardout M, Ramkumar S, Kubbinga B. The Circular Dairy Economy: Exploring the business case for a farmer led, “net-positive” circular dairy sector. 2016.
- [7] The Ellen MacArthur Foundation. Towards a Circular Economy - Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition. *Greener Manag Int* 2012.
- [8] International - U.S. Energy Information Administration (EIA) n.d. <https://www.eia.gov/international/data/world/total-energy/total-energy-consumption> (accessed January 2, 2021).
- [9] Statistical Review of World Energy. n.d.
- [10] Ritchie, Hannah; Roser M. Fossil Fuels; Our world in data. Our World Data 2018.

- [11] Ritchie H, Roser M. CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions. Our World Data 2020.
- [12] Renewables - Fuels & Technologies - IEA n.d. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables> (accessed February 5, 2021).
- [13] Europe Union. Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. D Of La Unión Eur 2018.
- [14] - IEA n.d. [https://www.iea.org/papers/2011/biofuels\\_roadmap.pdf](https://www.iea.org/papers/2011/biofuels_roadmap.pdf) (accessed January 2, 2021).
- [15] Directiva (UE) 2018/ del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de mayo de 2018, por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos. n.d.
- [16] Agricultura M DE, Medio Ambiente AY. PROGRAMA ESTATAL DE PREVENCIÓN DE RESIDUOS. 2012.
- [17] Ladanai S, Vinterbäck J. Global Potential of Sustainable Biomass for Energy. SLU, Institutionen För Energi Och Tek Swedish Univ Agric Sci , Dep Energy Technol 2009.
- [18] Situmorang YA, Zhao Z, Yoshida A, Abudula A, Guan G. Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;117:109486. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109486>.
- [19] Cho EJ, Trinh LTP, Song Y, Lee YG, Bae HJ. Bioconversion of biomass waste into high value chemicals. *Bioresour Technol* 2020;298:122386. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122386>.
- [20] Gestión de residuos en la UE: hechos y cifras (Infografía) | Noticias | Parlamento Europeo n.d. <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20180328STO00751/gestion-de-residuos-en-la-ue-hechos-y-cifras-infografia> (accessed



January 3, 2021).

- [21] Yousefloo A, Babazadeh R. Designing an integrated municipal solid waste management network: A case study. *J Clean Prod* 2020;244:118824. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118824>.
- [22] Nunes LJR, Causer TP, Ciolkosz D. Biomass for energy: A review on supply chain management models. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;120:109658. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109658>.
- [23] Paudel SR, Banjara SP, Choi OK, Park KY, Kim YM, Lee JW. Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour Technol* 2017;245:1194–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.182>.
- [24] Oliva JM, Negro MJ, Álvarez C, Manzanares P, Moreno AD. Fermentation strategies for the efficient use of olive tree pruning biomass from a flexible biorefinery approach. *Fuel* 2020;277:118171. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118171>.
- [25] García Martín JF, Cuevas M, Feng CH, Mateos PÁ, García MT, Sánchez S. Energetic valorisation of olive biomass: Olive-tree pruning, olive stones and pomaces. *Processes* 2020;8:511. <https://doi.org/10.3390/PR8050511>.
- [26] González-Arias J, Sánchez ME, Martínez EJ, Covalski C, Alonso-Simón A, González R, et al. Hydrothermal Carbonization of Olive Tree Pruning as a Sustainable Way for Improving Biomass Energy Potential: Effect of Reaction Parameters on Fuel Properties. *Processes* 2020;8:1201. <https://doi.org/10.3390/pr8101201>.
- [27] Balat M, Ayar G. Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends. *Energy Sources* 2005. <https://doi.org/10.1080/00908310490449045>.
- [28] Ashton S, McDonell L, Barnes K. *Woody Biomass: Desk Guide & Toolkit*. 2010.

- [29] Bosmans A, Helsen L. Energy From Waste: Review of Thermochemical Technologies for Refuse Derived Fuel (RDF) Treatment. Third Int. Symp. Energy from Biomass Waste, 2010.
- [30] Okolie JA, Nanda S, Dalai AK, Berruti F, Kozinski JA. A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;119:109546. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109546>.



## 2. Antecedentes



---

En este documento se aborda la gestión de dos residuos muy abundantes en España. Como se ha visto en la introducción ambos se clasifican dentro de la definición de biomasa. En esta sección se analiza detalladamente la estructura de la biomasa y cómo se puede transformar en un biocombustible con propiedades mejoradas. Para ello existen diferentes tratamientos, pero debido a su composición los más interesantes son los procesos termoquímicos.

## **2.1 ESTRUCTURA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA**

La biomasa se define como el material orgánico tanto de plantas como de animales que ha almacenado la luz solar en forma de energía química. Se puede clasificar como no lignocelulósica y lignocelulósica. Dentro de la biomasa no lignocelulósica se incluyen los lodos de depuradora o el estiércol animal. En su mayoría, contiene ácidos grasos, proteínas y pequeñas cantidades de hemicelulosa, celulosa y lignina [1]. Por otro lado, los principales componentes de la biomasa lignocelulósica son la hemicelulosa, la celulosa y la lignina. También contiene algunas cantidades de extractos de agua y cenizas.

Las explotaciones agrícolas, los bosques y los residuos sólidos biológicos municipales son las principales fuentes de biomasa lignocelulósica [2]. Si bien la composición de la biomasa depende en gran medida del tipo, la madurez y las condiciones climáticas, generalmente contiene entre un 20 y un 40% de hemicelulosa, entre un 40 y un 60% de celulosa y entre un 10 y un 25% de lignina [3]. En la figura 2.1 se detalla la estructura de la biomasa lignocelulósica y a continuación se define cada uno de sus componentes.

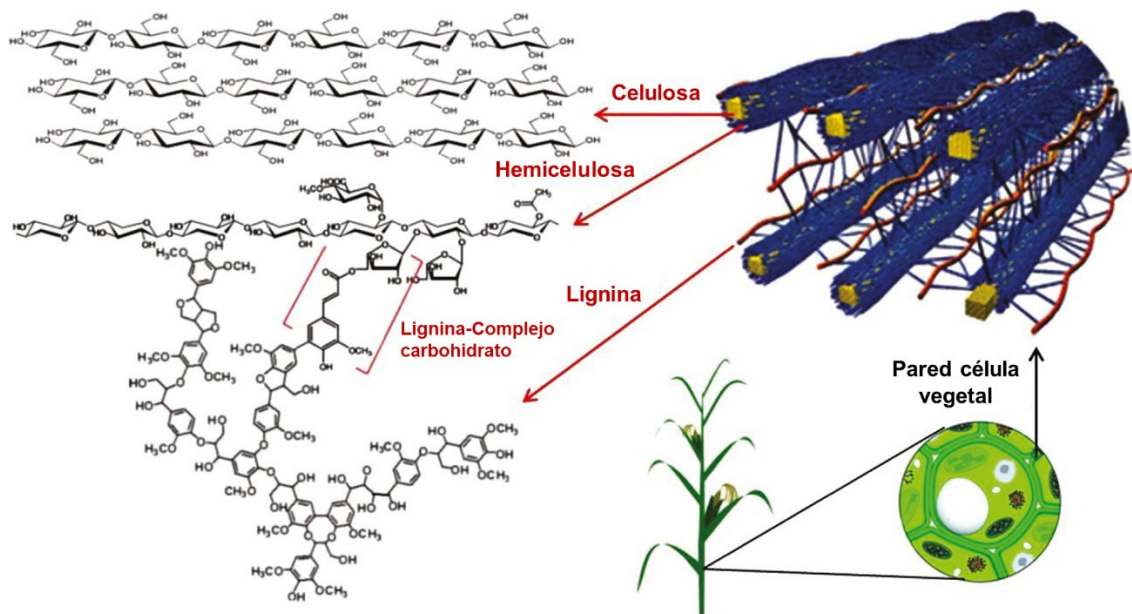


Figura 2.1. Estructura de la biomasa lignocelulósica. Adaptado de [4]

### 2.1.1 Celulosa

La celulosa es un polímero lineal que constituye aproximadamente el 45% del peso seco de la madera. Está compuesto por subunidades de D-glucosa unidas entre sí para formar cadenas largas (fibrillas elementales), que además están unidas por enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La fibra celular formada por varias microfibrillas que se unen puede ser cristalina o amorfa. Además, la celulosa es un polímero de alto peso molecular que forma las fibras en los materiales lignocelulósicos, y su degradación comienza entre 240 y 350 °C debido a la alta resistencia de su estructura cristalina a la despolimerización térmica. El agua contenida en las regiones amorfas de la pared celulósica rompe la estructura cuando se convierte en vapor como resultado del tratamiento térmico [5].

### 2.1.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polímero complejo de carbohidratos con un peso molecular más bajo que la celulosa. Constituye entre el 25 y el 30% del peso seco total. Consiste principalmente en ácidos D-xilosa, D-manosa, D-galactosa, D-glucosa, L-arabinosa, 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico. El componente principal de la hemicelulosa de madera dura es el

glucuronoxilano, mientras que el glucomanano es predominante en la madera blanda. A diferencia de la celulosa, las hemicelulosas son polímeros fácilmente hidrolizables y no forman agregados. Consiste en cadenas de polímero más cortas con 500 a 3000 unidades de glucosa en comparación con las 7000 a 15000 moléculas de glucosa por polímero que se observan en la celulosa. La degradación térmica de la hemicelulosa ocurre entre la temperatura de 130 y 260 °C, y la mayor parte de la pérdida de peso ocurre por encima de 180 °C. La hemicelulosa produce menos alquitranes y carbonilla debido a su bajo rango de temperatura de degradación en comparación con el de la celulosa [6,7].

### 2.1.3 Lignina

La lignina junto con la celulosa es el polímero más abundante en la naturaleza. Es un polímero no estructurado y altamente ramificado que llena los espacios en la pared celular entre los componentes de celulosa, hemicelulosa y pectina. Está unido covalentemente a la hemicelulosa y, por lo tanto, exhibe resistencia mecánica en la pared celular. Es de naturaleza relativamente hidrófoba y aromática y se descompone entre 280 y 500 °C cuando se somete a un tratamiento térmico. La lignina es más difícil de deshidratar que la celulosa o hemicelulosa y, por lo tanto, es más fácil de convertir en char [5,8].

## 2.2 PROCESOS TERMOQUÍMICOS

La descomposición de la materia orgánica bajo la influencia del calor en un ambiente gaseoso o líquido, en un ambiente libre de oxígeno se denomina pirólisis de las palabras griegas 'pyro' para fuego y 'lisis' para ruptura. Es un paso de reacción esencial en cualquier proceso de combustión o gasificación. Los diversos procesos de pirólisis difieren en la rapidez con la que se transfiere el calor a las partículas de materia prima fresca, la temperatura máxima que se alcanza ( $T_{max}$ ), el tiempo de residencia de los materiales de entrada en estas condiciones y la distribución del producto entre las tres fases. Por lo general, los procesos termoquímicos se clasifican de acuerdo con las condiciones de reacción y los rendimientos del producto (relación en masa del producto formado con respecto a la materia prima inicial basada en el peso seco). En la tabla 2.1

se puede ver una clasificación de estos en función de las condiciones de operación del proceso y del producto obtenido.

**Tabla 2.1. Clasificación de los procesos termoquímicos [9–13]**

Proceso	Temperatura (°C)	Tiempo	Presión (bar)	Otras características	Distribución de productos (%)		
					Sólido	Líquido	Gas
Gasificación	500-1800	10-20 s	1-45	Humedad 10-20% Oxígeno limitado	10	5	85
Torrefacción	200-300	Horas	1	Atm. inerte Humedad <10%	80-90	5-10	0-10
Pirólisis lenta	350-400	10-100 min	1	Atm. inerte Humedad <10%	25-35	20-50	20-50
Pirólisis intermedia	350-450	Minutos	1	Atm. inerte Humedad <10%	30-40	35-45	20-30
Pirólisis rápida	450-650	1-5 s	1	Atm. inerte Humedad <10%	10-25	50-70	10-30
Carbonización hidrotermal (HTC)	180-300	0.5-8 h	10-40	Atm. inerte No importa la humedad	50-80	5-20	2-5
Licuefacción hidrotermal (HTL)	200-400	0.5-2 h	50-300	Atm. inerte No importa la humedad	10-20	50-70	5-10
Gasificación hidrotermal (HTG)	350-650	15-60 min	200-400	Atm. inerte No importa la humedad	5-10	5-30	25-70

### 2.2.1 Gasificación

La gasificación de biomasa se produce a elevadas temperaturas (superiores a 500 °C) durante periodos de tiempo muy cortos, como se ha indicado en la tabla 2.1, aplicando una atmósfera oxidante. Para ello se adiciona aire, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono o mezclas de estos, de manera que solo se produce una combustión parcial. Los gases obtenidos, una mezcla de principalmente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, se pueden utilizar directamente como combustible o como gas de síntesis (syngas) en procesos de conversión catalítica posteriores para generar gas natural sintético (GNS), metanol, combustibles mediante la reacción de Fischer-Tropsch y muchos más productos. La gasificación generalmente se opera en modo continuo y se maximiza la



producción de gas, con rendimientos de hasta un 85%, produciéndose una pequeña cantidad de sólido. Sin embargo, dado que los grandes gasificadores tienen un gran rendimiento en la conversión térmica de biomasa y están optimizados para una operación económica (incluso con un pequeño rendimiento de la fase sólida), se podrían recuperar grandes cantidades de char a costes aceptables. Cabe señalar que en este proceso también se produce algo de alquitrán (fase líquida). Si el objetivo es utilizar el carbonizado así obtenido para usos agrícolas, se debe evitar la condensación de este alquitrán en el char para impedir la contaminación con hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Dependiendo de la alimentación, los metales pesados podrían ser también un problema en el char [14]. En el caso de que su uso sea como carbón vegetal, esto no tiene gran importancia.

### **2.2.2 Torrefacción**

La torrefacción es un método térmico para la conversión de biomasa que opera en el rango de baja temperatura entre 200 y 300 °C. Se realiza en condiciones atmosféricas y en ausencia de oxígeno a tiempos de reacción moderados (horas).

La torrefacción se suele utilizar como etapa de pretratamiento para otras técnicas de conversión de biomasa como la gasificación y la co-combustión. El tratamiento térmico no solo destruye la estructura fibrosa y la tenacidad de la biomasa, sino que también aumenta su poder calorífico. Además, después de la torrefacción, la biomasa posee características más hidrófobas que hacen que el almacenamiento de la biomasa torrefactada sea más atractivo, debido al comportamiento de descomposición y a que durante su almacenamiento no adquiere humedad ambiente. Durante el proceso de torrefacción, la biomasa se desvolatiliza parcialmente, lo que lleva a una disminución de la masa, pero el contenido energético inicial de la biomasa torrefactada se conserva principalmente en el producto sólido, por lo que la densidad energética se vuelve más alta, lo que la hace más atractiva, por ejemplo, para su transporte y almacenamiento [15].

### **2.2.3 Pirólisis**

El proceso principal para la producción de carbón vegetal o char/biochar con rendimientos significativos, es el proceso de pirólisis en seco. La humanidad lo ha utilizado durante milenios para producir carbón vegetal y sustancias similares al alquitrán, aunque puede utilizarse para producir otros productos (por ejemplo, aceite y gas). La denominada "destilación en seco" de la madera también produce metanol, ácido acético, acetona y muchos más productos químicos básicos. A presión atmosférica, las velocidades de calentamiento moderadas con tiempos de residencia prolongados (pirólisis lenta o intermedia) producen grandes cantidades de gases y vapores (30 - 35%) y aproximadamente un 20 - 40% de producto sólido. En aplicaciones industriales, estos procesos se operan en hornos cerrados donde los gases no condensables se utilizan para encender los reactores [13].

Si el producto deseado es un líquido para ser utilizado como imprimación o como combustible, se utiliza la pirólisis rápida o flash, que implica un calentamiento rápido de la alimentación y un enfriamiento rápido de los vapores generados. El rendimiento de productos líquidos aumenta desde un pequeño porcentaje hasta un 75%. Los procesos de pirólisis rápida se operan en reactores especiales que permiten altas velocidades de calentamiento y buenas condiciones de mezcla [16].

### **2.2.4 Procesos hidrotermales**

En los procesos hidrotermales, el material sólido está rodeado de agua durante la reacción, que se mantiene en estado líquido al permitir que la presión aumente con la presión del vapor en los reactores de (alta) presión. Al igual que en la pirólisis en seco, la temperatura (y en este caso también la presión) de la reacción determina la distribución del producto. Con temperaturas de proceso de hasta 280 °C y presiones correspondientes de hasta aproximadamente 60 bar, se genera muy poco gas (1–5%) y la mayoría de los compuestos orgánicos permanecen o se transforman en sólidos. A temperaturas más altas, hasta aproximadamente 400 °C, y con el uso de catalizadores, se forman más hidrocarburos líquidos y se produce más gas. Este último proceso denominado

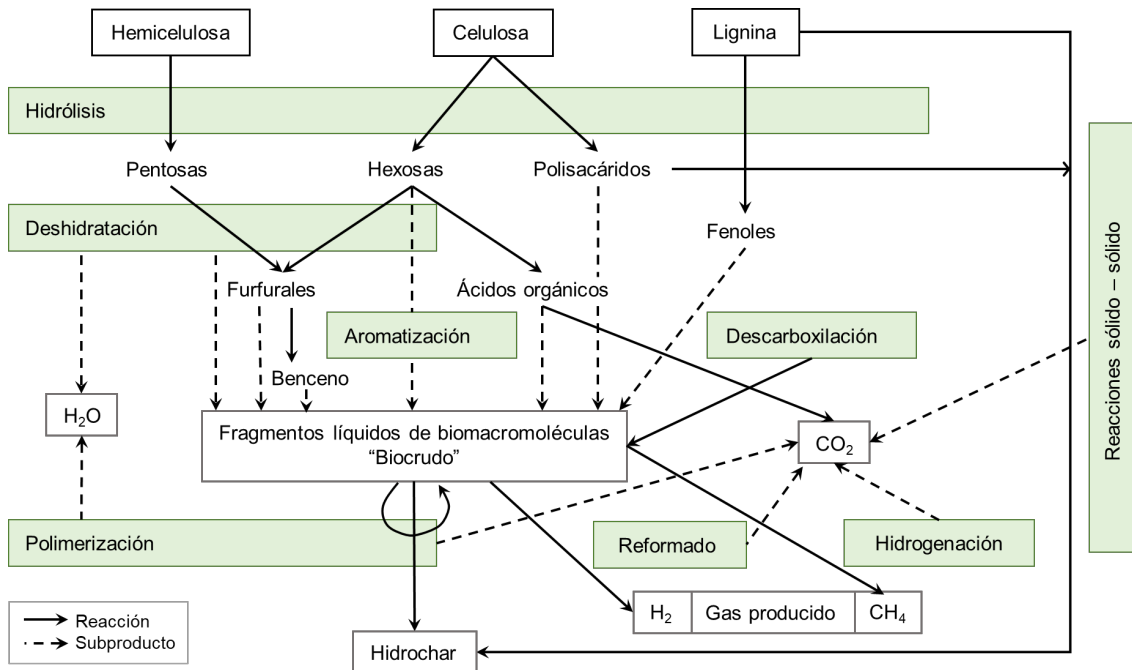
"licuefacción hidrotermal" ha despertado cierto interés, aunque la mayor parte del trabajo de licuefacción se realiza utilizando disolventes orgánicos en lugar de agua.

Si la temperatura y la presión aumentan aún más, se alcanza el punto crítico del agua (estado supercrítico) y el producto primario es gaseoso (gasificación hidrotermal). Dependiendo de las condiciones del proceso, se genera más metano o más hidrógeno; char no se produce en cantidades apreciables.

El papel del agua, la temperatura y la presión en un proceso hidrotermal son fundamentales para entender que reacciones químicas y productos se pueden formar. Por lo que el agua en este entorno de altas temperaturas y presiones se convierte en un excelente medio de reacción, reactivo y disolvente para una diversa gama de reacciones, por ejemplo, el producto iónico en aumento en condiciones subcríticas favorece las reacciones que normalmente son catalizadas por ácidos o bases. La reacción inicial que tiene lugar cuando la biomasa se calienta en agua es la hidrólisis de la celulosa en glucosa, que es la mayor diferencia con la conversión termoquímica seca [17]. La hidrólisis da paso a reacciones homogéneas en una solución acuosa, que no están limitadas por la transferencia de calor y masa. Lo mismo ocurre con la destrucción de la lignina a su principal producto, el fenol. La deshidratación adicional de glucosa da lugar a una amplia gama de sustancias potencialmente interesantes. Algunas sustancias clave se indican en la figura 2.2. Esta mezcla de ácidos orgánicos, diferentes cetonas y fenoles representa el producto líquido 'biocrudo' de la licuefacción hidrotermal (HTL). A medida que las reacciones de radicales libres se vuelven más importantes hacia el punto crítico del agua, se favorece la gasificación para la producción de hidrógeno y metano.

Para producir un producto sólido, la temperatura de reacción debe limitarse para evitar la gasificación y licuefacción. La deshidratación de la glucosa a 2,5-hidroxi-metilfurfural (HMF) y la posterior condensación/adición de aldol ha sido promovida y respaldada como modelo para describir este proceso de formación, que se caracteriza por esferas de carbono [18]. Se deben tener en

cuenta los mecanismos de formación sólido – sólido, similares a la torrefacción debido a las bajas temperaturas de reacción. Es por esto que existen dos vías de reacción principales: a través del estado líquido para formar 'coque' y a través del estado sólido para formar 'char' [19].



**Figura 2.2. Principales vías de reacción de los procesos hidrotermales. Adaptado de [20]**

Todas estas reacciones contribuyen a la formación final de una estructura sólida que presenta diferentes fracciones. Un análisis detallado indica que este producto es un material con funcionalidades polares oxigenadas que coexisten con un tipo aromático amorfo de estructura de carbono. Por tanto, con un proceso hidrotermal se puede producir un producto que no está disponible mediante un proceso seco [21].

#### 2.2.4.a Licuefacción hidrotermal (HTL)

La licuefacción hidrotermal de biomasa es un proceso bien conocido para la producción de un 'biocrudo' líquido, que a su vez puede utilizarse para la producción de biocombustibles. Los productos de este proceso son dos fases líquidas (biocrudo y una solución acuosa con compuestos orgánicos disueltos) y una fase gaseosa que consiste principalmente en dióxido de carbono. El aceite producido por licuefacción hidrotermal es similar a la pirólisis rápida, su

contraparte en la conversión termoquímica seca. Sin embargo, el aceite de licuefacción hidrotermal está dominado por fenoles y exhibe un menor contenido de compuestos polares como ácidos y azúcares [20]. Cabe señalar que no se observa una formación significativa de char durante la licuefacción hidrotermal en contraste con la pirólisis flash.

#### 2.2.4.b Gasificación hidrotermal (HTG)

La gasificación hidrotermal es una ruta de conversión termoquímica en condiciones subcríticas o supercríticas que implica la degradación de los residuos biológicos en agua caliente comprimida para producir gas de síntesis. Los compuestos orgánicos complejos se hidrolizan convirtiéndose en un gas rico en hidrógeno. El proceso es útil para biomásas con alto contenido de humedad y no requiere etapas previas de secado y deshidratación, lo que reduce los gastos operativos. El gas de síntesis producido se puede procesar posteriormente en combustibles líquidos mediante diferentes tecnologías de conversión de gas a líquido, como la síntesis de Fischer-Tropsch o la fermentación del gas de síntesis utilizando microorganismos [22].

#### 2.2.4.c Carbonización hidrotermal (HTC)

El proceso de carbonización hidrotermal (HTC) fue descubierto en 1913 por Friedrich Bergius, quien demostró que este proceso imita el proceso natural de formación del carbón, convirtiendo la celulosa en materiales similares a carbones minerales. Este proceso de coalificación artificial fue redescubierto más tarde y se ha denominado de diversas formas, entre las que destacan: tratamiento de agua caliente comprimida, tratamiento de agua subcrítica, torrefacción húmeda y tratamiento hidrotermal [23].

Durante el proceso de HTC, la biomasa se convierte en un producto sólido denominado hidrochar, similar a un lignito [24]. Este proceso ocurre en la región subcrítica, como se puede ver en la figura 2.3. En estas condiciones subcríticas las características del agua cambian drásticamente. Los aumentos de temperatura por debajo de 374 °C disminuyen la constante dieléctrica del agua, debilitando los enlaces de hidrógeno del agua y produciendo altas constantes de ionización, que mejoran la disociación del agua en iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{H}^+$ ) e

iones hidróxido o hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) [25]. Además, el agua subcrítica por sí misma, presenta una elevada concentración de  $\text{H}^+$  en comparación con el agua líquida, lo que la hace ser un medio excelente para la reacción, actuando como catalizador de esta [25], es por tanto un excelente disolvente y medio de reacción [17]. Además, el agua es un medio económico, benigno para el medio ambiente y no tóxico [26]. Generalmente el proceso de HTC ocurre a temperaturas relativamente bajas ( $180 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) bajo presión autógena, mantenida durante un tiempo de residencia específico [27].

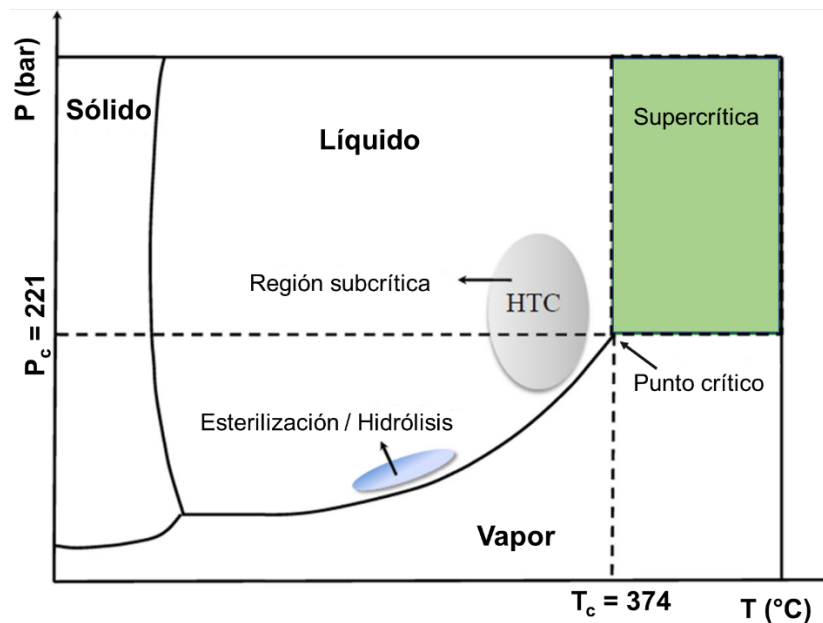


Figura 2.3. Diagrama de fases del agua

Este proceso no se limita solo a biomasa lignocelulósicas, las materias primas pueden ser más complejas, con elevados contenidos en materia orgánica que requiera un tratamiento adecuado para limitar la contaminación del medio ambiente. Entre los diferentes residuos que se pueden tratar mediante HTC se encuentran residuos agrícolas, abonos animales, desechos alimentarios, residuos sólidos urbanos, lodos de depuradora o residuos de acuicultura [28–32].

De este proceso se obtienen principalmente tres fases: sólida, líquida y gaseosa. La distribución y propiedades de estos productos están fuertemente influenciadas por la materia prima y las condiciones del proceso [33], aunque el

principal producto del proceso es la fracción sólida. Esta se puede separar fácilmente de la suspensión acuosa debido a su alta hidrofobicidad y propiedades homogéneas. Los parámetros de reacción del proceso HTC son críticos en la formación del hidrochar pudiendo originar gran diversidad en las propiedades fisicoquímicas.

Como se ha presentado en la figura 2.2, muchas son las reacciones que tienen lugar durante este proceso y aún no se comprende completamente la naturaleza detallada de las vías de reacción. Sin embargo, como la hidrólisis tiene una energía de activación más baja que la mayoría de las otras reacciones, se puede afirmar que el proceso de HTC se rige por la hidrólisis. Durante esta reacción, los enlaces éster y éter de la hemicelulosa (a  $T > 180$  °C), la celulosa (a  $T > 200$  °C) y la lignina (a  $T > 220$  °C) se descomponen en muchos fragmentos. Las siguientes dos reacciones importantes son la deshidratación y la descarboxilación, que son responsables de reducir las relaciones H/C y O/C. La deshidratación también libera más agua en el medio de reacción. Como ejemplo, la deshidratación de la glucosa. Por descarboxilación, los grupos carboxilo y carbonilo se degradan y liberan  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ . La siguiente reacción importante es la polimerización por condensación, durante la cual participan algunos de los fragmentos altamente reactivos de las reacciones anteriores. En esta reacción se combinan dos moléculas, lo que resulta en la formación simultánea de una molécula más grande y la liberación de una molécula pequeña (generalmente agua). Además, las reacciones de aromatización darán como resultado estructuras de polímeros aromáticos que son estables en condiciones hidrotermales y se consideran los componentes básicos del hidrochar. Es importante señalar que el principal problema para comprender la química del proceso HTC es que las reacciones no ocurren en serie y su orden, severidad e interacciones aún no se han descubierto [34].

El tratamiento térmico de la biomasa descompone la hemicelulosa, celulosa y lignina. La hemicelulosa generalmente se descompone alrededor de  $160$  °C en agua subcrítica y alrededor de  $200 - 300$  °C en condiciones ambientales, mientras que la celulosa y la lignina comienzan a descomponerse

a 180 – 200 °C y por encima de 220 °C en agua subcrítica, y a 300 – 400 °C y por encima de 600 °C en condiciones ambientales, respectivamente [34].

### **2.3 PRODUCTOS OBTENIDOS EN HTC**

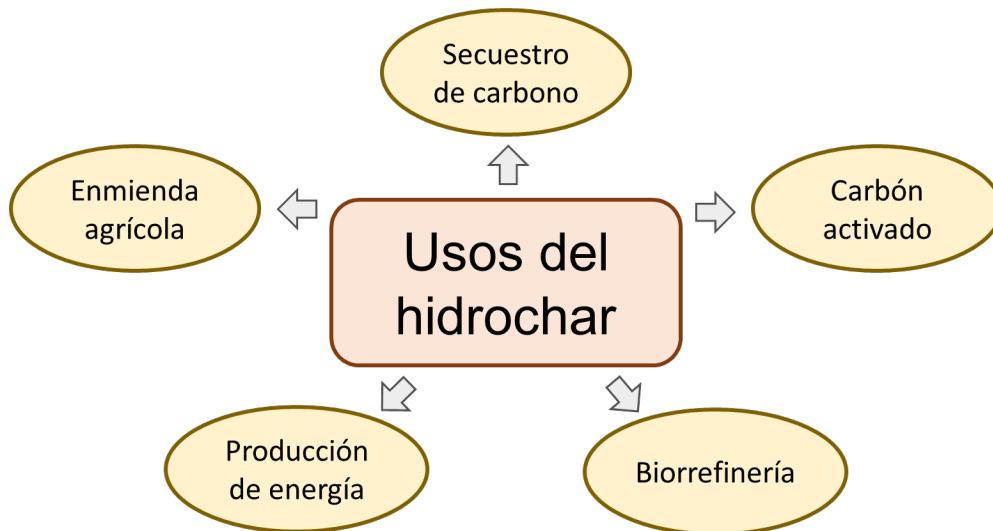
El proceso HTC es lo suficientemente compatible como para ser combinado con otros procesos, lo que permite obtener productos con determinadas características en términos de morfología, porosidad o propiedades químicas y electrónicas para aplicaciones específicas como generación de energía, producción de nanopartículas (para fabricación de compuestos), purificación de agua, captura de carbono o enmienda del suelo [34].

El producto principal de HTC que retiene la mayor parte del contenido de carbono de la biomasa inicial es la fracción sólida. Sin embargo, además del hidrochar, se obtienen subproductos líquidos (agua de proceso) y subproductos gaseosos. Como ya se ha comentado, la distribución de estas fracciones depende del tipo de materia prima utilizada y de las condiciones del proceso. A continuación, se detalla cada una de ellas centrándose en la fracción sólida, objeto de estudio en este trabajo.

#### **2.3.1 Fracción sólida – hidrochar**

El proceso HTC da como resultado un aumento en el porcentaje en peso de carbono y una disminución en las relaciones H/C y O/C debido a las reacciones de deshidratación y descarboxilación, respectivamente, lo que hace que las características de los hidrochares se acerquen más a las del carbón. La eliminación de grupos hidroxilo y carboxilo también aumenta la hidrofobicidad [35]. Estas características hacen que este producto presente diferentes usos, entre los que destacan los expuestos en la figura 2.4.





**Figura 2.4. Diferentes usos del hidrochar**

### 2.3.1.a Producción de energía

El hidrochar obtenido tras el proceso de HTC puede ser utilizado como alternativa al carbón mineral y puede ser considerado como un futuro sustituto de este ya que presenta unas propiedades fisicoquímicas mejoradas.

Una de las ventajas para utilizar HTC es que la temperatura necesaria para la degradación de la biomasa es considerablemente inferior a la necesaria para cualquier otro proceso. Además, se puede utilizar un amplio rango de biomásas para la producción de hidrochar. Debido a las reacciones de despolimerización durante este tratamiento térmico, la estructura del hidrochar es más friable, por tanto, más fácilmente molida. Asimismo, el hidrochar tiene menos contenido en cenizas en comparación con el carbonizado producido mediante pirólisis lenta. La eliminación de los metales alcalinos y alcalinotérreos de la biomasa bruta, quedando disueltos mayoritariamente en el agua de proceso, elimina el riesgo de incrustaciones, acumulación de escoria y corrosión durante la combustión, por lo que el hidrochar es una buena alternativa para la producción de energía [36].

### 2.3.1.b Enmienda agrícola

El hidrochar producido por HTC muestra propiedades únicas de adsorción de contaminantes catiónicos por lo que se puede utilizar como mejora del suelo por remediación de contaminantes. El hidrochar preparado en un rango de

temperatura más bajo (aproximadamente 200 °C) es mejor que el preparado en un rango de temperatura más alto ya que exhibe mayores rendimientos, mejor capacidad de adsorción y ningún efecto perjudicial en las plantas [37].

Además, el hidrochar se utiliza ampliamente en el suelo para aumentar su fertilidad y proporcionar elementos esenciales para el crecimiento de las plantas. Se ha comprobado que mejora la productividad de diferentes plantas al afectar a los ciclos de absorción de nitrógeno, al mismo tiempo que actúa como medio de retención de agua [38].

#### *2.3.1.c Secuestro de carbono*

El secuestro de carbono se define como el proceso de almacenar y capturar carbono. La ventaja de usar hidrochar sobre otro char es que el proceso de HTC no produce gases nocivos y es respetuoso con el medio ambiente. El hidrochar es eficiente para adsorber CO<sub>2</sub> de la atmósfera, por lo tanto, favorece la reducción del efecto del calentamiento global.

Debido al alto contenido de oxígeno en la superficie del sólido, las partículas de hidrochar no son propensas a la autoignición. Si embargo, el hidrochar presenta una menor estabilidad en el suelo, por lo tanto, es necesario profundizar en la investigación de este aspecto [39].

#### *2.3.1.d Carbón activado / adsorbente*

Aunque el hidrochar tiene un área superficial y una porosidad muy bajas debido a su superficie rica en grupos funcionales que contienen oxígeno, la capacidad de adsorción es mucho mayor que la del char de otros procesos térmicos. El uso de hidrochar para el tratamiento de aguas residuales aún se encuentra en etapas iniciales y, por lo tanto, se están realizando investigaciones exhaustivas en este campo para mejorar esta propiedad del hidrochar. Recientemente, se ha informado de las aplicaciones prometedoras del hidrochar para la adsorción eficiente de tintes y compuestos fenólicos de las aguas residuales industriales [40].

### 2.3.2 Fracción líquida – agua de proceso

Los compuestos orgánicos disueltos en el agua de proceso incluyen principalmente ácidos grasos volátiles (AGV), específicamente ácido fórmico y ácido acético. Además, los fenoles, furfural y sus derivados pueden estar presentes en concentraciones más bajas. La presencia de estos compuestos está altamente relacionada con el tipo de materia prima y las condiciones del proceso [41].

Durante el proceso de HTC, el agua se ioniza para formar iones hidronio, que catalizan la descomposición de los polisacáridos de las hemicelulosas dando como resultado la formación de productos intermedios como pueden ser: 2,5-HMF, aldehídos (ácido acético, ácido láctico, ácido propiónico, ácido levulínico y ácido fórmico) junto con otros compuestos fenólicos que se pueden utilizar ampliamente en la industria de biorrefinerías para la fabricación de productos químicos. Mediante la hidrogenación de biocombustibles líquidos, como el 2,5-dimetilfurano (DMF) y el 2,5-bis-hidroximetilo, se puede fabricar furano a partir de 2,5-HMF. El HMF y el ácido levulínico se han clasificado dentro de las 12 sustancias químicas de mayor valor añadido provenientes de la biomasa [42,43].

### 2.3.3 Fracción gaseosa

El aumento de la temperatura del proceso dará como resultado más productos gaseosos. La descarboxilación es la principal reacción responsable de la formación del gas durante el proceso de HTC. Además del CO<sub>2</sub>, que suele tener una concentración en el intervalo del 70 al 90%, se pueden encontrar otros gases como CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub>.

## 2.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Achinas S, Achinas V, Euverink GJW. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engineering* 2017. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.002>.
- [2] Acharya B, Sule I, Dutta A. A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Convers Biorefinery* 2012. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0058-y>.
- [3] Acharya B, Dutta A, Minaret J. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustain Energy Technol Assessments* 2015;12:26–37. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.003>.
- [4] Volynets B, Ein-Mozaffari F, Dahman Y. Biomass processing into ethanol: Pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Process Synth* 2017;6:1–22. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0017>.
- [5] Tumuluru JS, Sokhansanj S, Wright CT, Boardman RD. Biomass Torrefaction Process Review and Moving Bed Torrefaction System Model Development. 2010.
- [6] Pérez J, Muñoz-Dorado J, De La Rubia T, Martínez J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *Int Microbiol* 2002. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>.
- [7] Arias B, Pevida C, Feroso J, Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process Technol* 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>.
- [8] Bridgeman TG, Jones JM, Williams A, Waldron DJ. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *Fuel* 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.043>.
- [9] Pauline AL, Joseph K. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process

- parameters. *Fuel* 2020;279:118472.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118472>.
- [10] Leng L, Zhang W, Peng H, Li H, Jiang S, Huang H. Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review. *Chem Eng J* 2020;401:126030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126030>.
- [11] Beims RF, Hu Y, Shui H, Xu C (Charles). Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations. *Biomass and Bioenergy* 2020;135:105510. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105510>.
- [12] Selvi Gökkaya D, Sert M, Sağlam M, Yüksel M, Ballice L. Hydrothermal gasification of the isolated hemicellulose and sawdust of the white poplar (*Populus alba* L.). *J Supercrit Fluids* 2020;162:104846. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104846>.
- [13] Bevan E, Fu J, Zheng Y. Challenges and opportunities of hydrothermal carbonisation in the UK; Case study in Chirnside. *RSC Adv* 2020;10:31586–610. <https://doi.org/10.1039/d0ra04607h>.
- [14] Indrawan N, Kumar A, Moliere M, Sallam KA, Huhnke RL. Distributed power generation via gasification of biomass and municipal solid waste: A review. *J Energy Inst* 2020;93:2293–313.  
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.07.001>.
- [15] van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasinski KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:3748–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>.
- [16] Bosmans A, Helsen L. Energy From Waste: Review of Thermochemical Technologies for Refuse Derived Fuel (RDF) Treatment. *Third Int. Symp. Energy from Biomass Waste*, 2010.
- [17] Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of

- the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>.
- [18] Falco C, Baccile N, Titirici MM. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chem* 2011. <https://doi.org/10.1039/c1gc15742f>.
- [19] Dinjus E, Kruse A, Tröger N. Hydrothermal carbonization - 1. Influence of lignin in lignocelluloses. *Chem Eng Technol* 2011. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100487>.
- [20] Vertès AA, Qureshi N, Blaschek HP, Yukawa H. *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*. 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470750025>.
- [21] Yu L, Falco C, Weber J, White RJ, Howe JY, Titirici MM. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study. *Langmuir* 2012. <https://doi.org/10.1021/la3024277>.
- [22] Okolie JA, Nanda S, Dalai AK, Berruti F, Kozinski JA. A review on subcritical and supercritical water gasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;119:109546. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109546>.
- [23] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Li C, Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;90:223–47. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.03.071>.
- [24] Düdler H, Wütscher A, Stoll R, Muhler M. Synthesis and characterization of lignite-like fuels obtained by hydrothermal carbonization of cellulose. *Fuel* 2016;171:54–8. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.12.031>.
- [25] Savage PE. *Organic Chemical Reactions in Supercritical Water*. *Chem Rev* 1999. <https://doi.org/10.1021/cr9700989>.
-

- 
- [26] Knez, Markočič E, Hrnčič MK, Ravber M, Škerget M. High pressure water reforming of biomass for energy and chemicals: A short review. *J Supercrit Fluids* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.008>.
- [27] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2010;4:160–77. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>.
- [28] Toufiq Reza M, Freitas A, Yang X, Hiibel S, Lin H, Coronella CJ. Hydrothermal carbonization (HTC) of cow manure: Carbon and nitrogen distributions in HTC products. *Environ Prog Sustain Energy* 2016;35:1002–11. <https://doi.org/10.1002/ep.12312>.
- [29] Idowu I, Li L, Flora JRV, Pellechia PJ, Darko SA, Ro KS, et al. Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. *Waste Manag* 2017;69:480–91. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.051>.
- [30] Tasca AL, Puccini M, Gori R, Corsi I, Galletti AMR, Vitolo S. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. *Waste Manag* 2019;93:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.027>.
- [31] Lu X, Jordan B, Berge ND. Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Manag* 2012;32:1353–65. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.02.012>.
- [32] Park KY, Lee K, Kim D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. *Bioresour Technol* 2018;258:119–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.003>.
- [33] Cao X, Ro KS, Libra JA, Kammann CI, Lima I, Berge N, et al. Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars. *J Agric Food Chem* 2013. <https://doi.org/10.1021/jf402345k>.
- [34] Heidari M, Dutta A, Acharya B, Mahmud S. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass
-

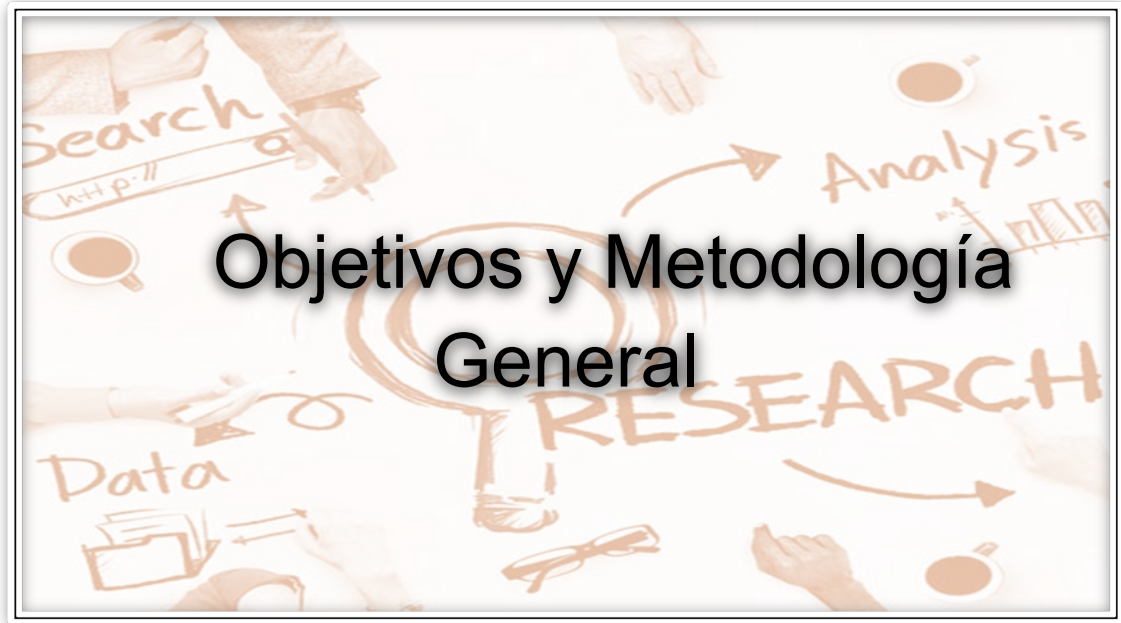
- conversion. *J Energy Inst* 2019;92:1779–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.12.003>.
- [35] Sevilla M, Fuertes AB. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chem - A Eur J* 2009. <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>.
- [36] Mau V, Gross A. Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. *Appl Energy* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.033>.
- [37] Fang J, Gao B, Chen J, Zimmerman AR. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chem Eng J* 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>.
- [38] Mai D, Wen R, Cao W, Yuan B, Liu Y, Liu Q, et al. Effect of Heavy Metal (Zn) on Redox Property of Hydrochar Produced from Lignin, Cellulose, and d-Xylose. *ACS Sustain Chem Eng* 2017.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00204>.
- [39] Fagnani HMC, da Silva CTP, Pereira MM, Rinaldi AW, Arroyo PA, de Barros MASD. CO<sub>2</sub> adsorption in hydrochar produced from waste biomass. *SN Appl Sci* 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1055-6>.
- [40] Puccini M, Stefanelli E, Tasca AL, Vitolo S. Pollutant removal from gaseous and aqueous phases using hydrochar-based activated carbon. *Chem Eng Trans* 2018. <https://doi.org/10.3303/CET1867107>.
- [41] Reza MT, Andert J, Wirth B, Busch D, Pielert J, Lynam JG, et al. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Appl Bioenergy* 2014. <https://doi.org/10.2478/apbi-2014-0001>.
- [42] Wikberg H, Grönqvist S, Niemi P, Mikkelsen A, Siika-aho M, Kanerva H, et al. Hydrothermal treatment followed by enzymatic hydrolysis and hydrothermal carbonization as means to valorise agro- and forest-based biomass residues. *Bioresour Technol* 2017.



<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.095>.

- [43] Kumar M, Olajire Oyedun A, Kumar A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:1742–70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>.





# Objetivos y Metodología General



---

A continuación, se definen los objetivos del presente trabajo. Se presenta primero el objetivo principal de la investigación, seguido de los objetivos específicos de cada uno de los capítulos experimentales.

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general de esta tesis doctoral es evaluar posibles alternativas para la gestión de dos residuos muy abundantes en España (poda de olivo y compost que no cumple especificaciones para su venta). Para ello se propone su valorización energética a través de diversos tratamientos termoquímicos. Se utiliza principalmente la carbonización hidrotermal, junto con los procesos de pirólisis y torrefacción. Es importante la valorización energética de estos residuos de cara a obtener un producto sólido (char/carbonizado) con las propiedades adecuadas para ser aprovechado energéticamente como sustituto de los combustibles fósiles tradicionales.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcanzar el objetivo global establecido en esta Tesis Doctoral, se plantean los siguientes objetivos específicos. Estos actuarán como eje de acción de este trabajo y se presentan a continuación.

#### **Capítulo 5**

- Identificar los parámetros de reacción para el proceso termoquímico de carbonización hidrotermal de poda de olivo que favorezcan la obtención de un hidrochar con características adecuadas para su uso como biocombustible.

#### **Capítulo 6**

- Buscar un método alternativo de gestión de un residuo problemático en España (compost fuera de especificaciones) mediante su valorización energética conjunta con la poda de olivo a través del tratamiento de carbonización hidrotermal.

### Capítulo 7

- Realizar un estudio comparativo de los carbonizados obtenidos mediante tratamientos en seco (pirólisis y torrefacción) y en húmedo (HTC) para la poda de olivo. Evaluar de la influencia de los parámetros de reacción (tiempo y temperatura).
- Estudio energético de los diferentes tratamientos para evaluar cuál de ellos permite la obtención de un biocombustible con las mejores propiedades físico-químicas y con el menor consumo energético.

### Capítulo 8

- Evaluar desde un punto de vista técnico y económico cada uno de los tratamientos anteriores (HTC, pirólisis y torrefacción de poda de olivo y HTC de la mezcla poda de olivo más compost). El objetivo es seleccionar el más adecuado en términos monetarios, proponiendo varios escenarios para la gestión de los dos residuos de forma conjunta, planteando puntos de mejora para obtener un flujo de caja positivo.

## 3.3 METODOLOGÍA GENERAL

En esta sección se expone la metodología general seguida en este trabajo detallando a qué corresponde cada uno de los capítulos en que se divide este documento. Para cada uno de ellos se ofrece una descripción concisa del tema tratado. En la figura 3.1 se muestra un esquema gráfico de la estructura seguida con los principales puntos de análisis.

**Capítulos 1 y 2.** Estos bloques corresponden a los capítulos de Introducción y Antecedentes donde se expone una introducción general de la gestión y valorización de residuos biomásicos a través de tratamientos termoquímicos.

**Capítulo 3.** En este capítulo se incluyen los objetivo del trabajo, tanto a nivel general como específico para cada una de las secciones expuestas en el mismo. Además, aquí también se expone la metodología a seguir en cada una de las secciones experimentales del documento.

Cada uno de los capítulos experimentales se ha estructurado del siguiente modo: (1) introducción, (2) materiales y métodos, (3) resultados y discusión, (4) conclusiones y (5) bibliografía consultada.

**Capítulo 4.** Para evaluar los efectos de los parámetros de reacción durante el proceso de carbonización hidrotermal (HTC) se selecciona como biomasa de estudio la poda de olivo. En este capítulo se escogen 3 temperaturas de reacción (220 – 250 – 280 °C) y 3 tiempos de reacción (3 – 6 – 9 horas) para llevar a cabo el proceso de HTC. El objetivo de esta experimentación es la obtención del producto sólido carbonizado o hidrochar, por tanto, parte de la metodología desarrollada se basa en la caracterización de esta fase. Se busca identificar la variabilidad de los rendimientos y las características de los productos obtenidos, en función de los parámetros de reacción.

Los ensayos de HTC se realizan en un reactor a presión de 2 litros de capacidad. Se utilizan 50 gramos de poda de olivo en cada uno de los experimentos propuestos. Se caracterizan las 3 fracciones obtenidas del proceso (sólida, líquida y gaseosa), pero se hace hincapié en la parte sólida.

Para ello, se evalúan tanto el rendimiento másico como el rendimiento energético, así como el ratio de densificación energética obtenido en cada caso. Para el análisis y caracterización de cada uno de los hidrochares se emplea tanto el análisis químico como el termogravimétrico. Se utilizan el análisis elemental, inmediato, de poder calorífico, de macrocomponentes y de espectrofotometría mediante infrarrojos con transformada de Fourier para ver su composición química. Para evaluar su comportamiento durante la combustión, se emplea el análisis termogravimétrico, el cual permite obtener los índices y parámetros de combustión, así como la energía de activación.

**Capítulo 5.** En este capítulo se continúa con el estudio del proceso de HTC para valorizar energéticamente residuos. En este caso se utiliza como producto a carbonizar, el compost fuera de especificaciones. Como este material por sí solo no presenta buenas propiedades para ser utilizado como biocombustible, principalmente por su elevado contenido en material inerte, se aprovecha el conocimiento adquirido con la poda de olivo para mezclar ambos

productos. De este modo, se evalúa el comportamiento de estas mezclas, buscando optimizar la proporción de cada uno de estos componentes. Se someten a HTC los dos productos por separado, así como las mezclas a 3 proporciones diferentes (25 – 50 – 75%), a los parámetros de reacción de 250 °C y 3 horas, seleccionados en base a la experiencia ganada en el capítulo 5.

Del mismo modo que se hizo en el capítulo anterior, en esta sección se caracteriza el hidrochar obtenido en cada uno de los ensayos tanto mediante análisis químico como termogravimétrico. Se realiza también un estudio cinético utilizando 3 métodos iso-conversionales (Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin y Friedman) para obtener la energía de activación de cada hidrochar y analizar de manera más detallada el comportamiento que presentan las muestras durante su combustión.

**Capítulo 6.** Esta sección está orientada a hacer una comparativa entre tratamientos térmicos en seco y en húmedo. Se selecciona como biomasa de estudio la poda de olivo, aprovechando la experiencia obtenida en los capítulos previos. Como tratamiento en húmedo se evalúa la carbonización hidrotermal. En el caso de los tratamientos en seco, se escogen la pirólisis y la torrefacción. Estos ensayos en seco se realizan en batch (para poder comparar los productos obtenidos con los hidrochares de HTC) en un reactor tubular de 1.5 metros de longitud con un diámetro interno de 0.1 m.

De acuerdo con las condiciones a las cuales se deben realizar cada uno de estos procesos se seleccionan diferentes parámetros de reacción. Para el caso de torrefacción y HTC se seleccionan como temperaturas de reacción 220, 250 y 280 °C y como tiempos de reacción 1, 3 y 6 horas. Para la pirólisis las temperaturas de reacción deben ser mayores y los tiempos de reacción menores, por lo que estos experimentos se realizan a 400, 500 y 600 °C y 20, 40 y 60 minutos.

Los chares obtenidos en cada uno de estos tratamientos se analizan química y termogravimétricamente del mismo modo que se hizo en los capítulos anteriores.



Para poder hacer una comparativa entre todos los procesos se realiza a mayores, un estudio energético en base a los consumos energéticos de cada uno de los tratamientos a las diferentes condiciones de reacción y al contenido energético de cada uno de los chares obtenidos. De este modo, no solo se comparan los productos obtenidos, sino también se evalúa el proceso hasta llegar a su obtención.

**Capítulo 7.** En este capítulo se lleva a cabo un estudio tecno-económico basándose en los datos obtenidos en los capítulos anteriores. Del capítulo 5 se selecciona el tratamiento a 250 °C y 3 horas; del capítulo 6 la mezcla de 75% poda de olivo y 25% compost fuera de especificaciones; y del capítulo 7 los tratamientos de torrefacción a 250 °C y 3 horas para tener los mismos parámetros que los anteriores, y pirólisis a 400 °C y 20 minutos por ser el de menor consumo energético.

Con los registros de consumo eléctrico para cada proceso, así como la caracterización de los productos sólidos obtenidos se hace una estimación económica de cada uno de ellos a escala industrial. Se emplea el método de flujos de caja descontados con estimaciones directas a partir de los datos obtenidos a escala de laboratorio.

**Capítulo 8.** Esta sección expone las conclusiones generales obtenidas de la actividad experimental desarrollada en este trabajo, así como los puntos más interesantes sobre los que actuar en el futuro.

**Capítulo 9.** Este capítulo recoge los apéndices y anexos complementarios a los diferentes capítulos experimentales. También se incluye un anexo con los resultados preliminares obtenidos de una parte de los trabajos futuros planteados. Esta experimentación se ha llevado a cabo en la Universidad Tecnológica de Brandeburgo (Alemania) y se basa en la valorización de la corriente residual de gas generado durante el tratamiento de HTC, mediante tratamiento termocatalítico.

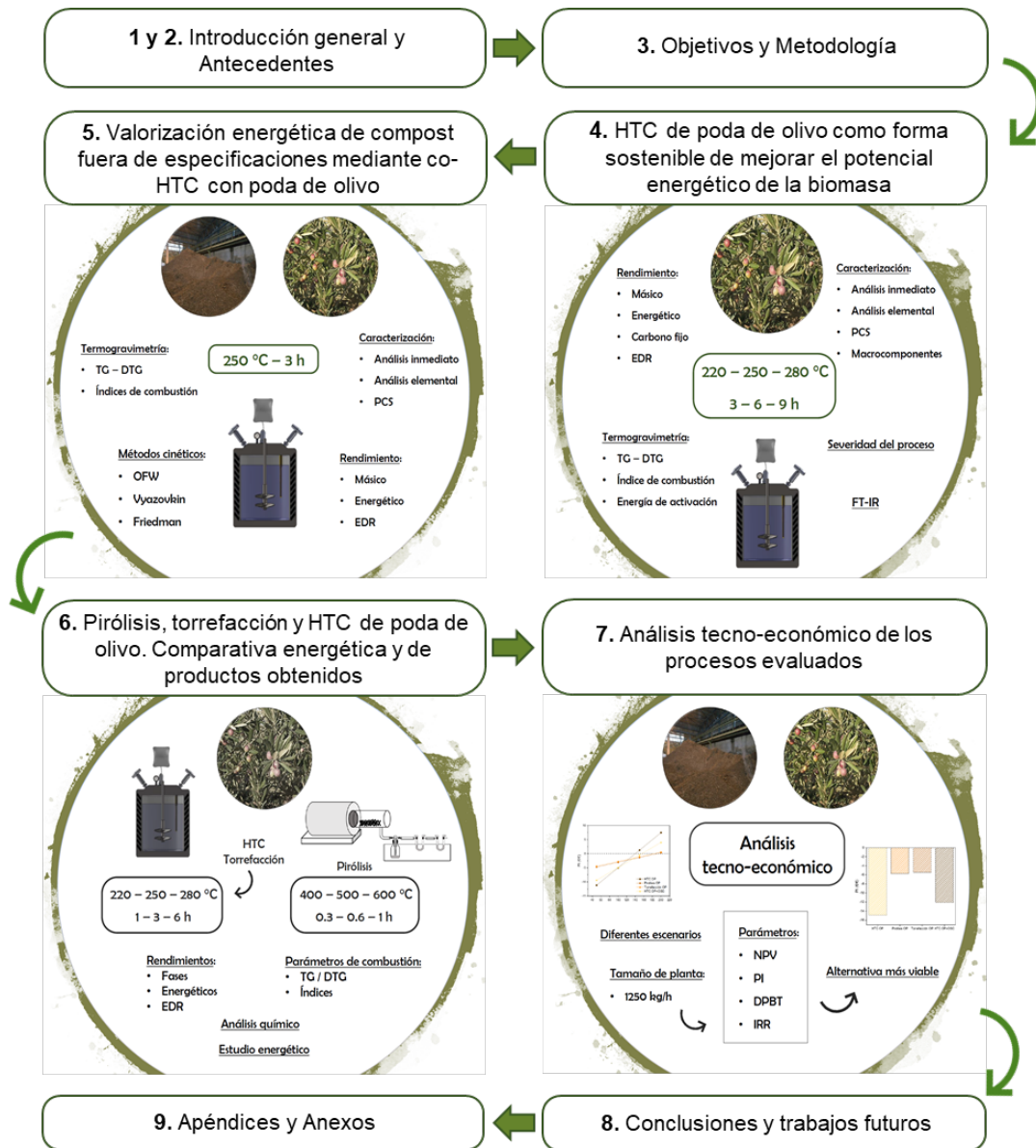
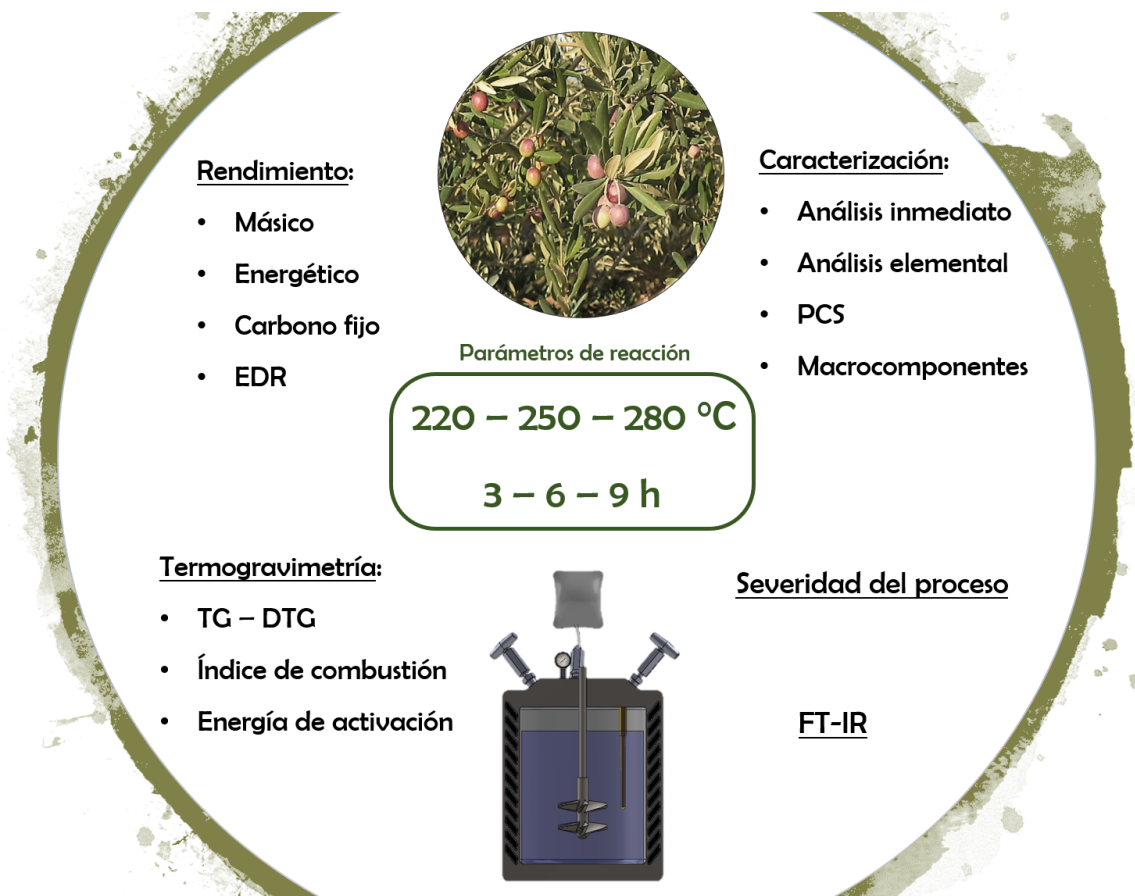


Figura 3.1. Esquema general de la metodología general

# 4. HTC DE PODA DE OLIVO COMO FORMA SOSTENIBLE DE MEJORAR EL POTENCIAL ENERGÉTICO DE LA BIOMASA

---





## 4.1 INTRODUCCIÓN

El uso directo de la biomasa lignocelulósica como fuente energética alternativa a los combustibles fósiles se ha ido incrementando con el paso de los años, debido principalmente a sus menores impactos medioambientales y a la posible reducción de gases de efecto invernadero (GEIs). Sin embargo, algunas propiedades inherentes a las biomásas, como su bajo contenido en carbono o su naturaleza higroscópica, hacen que la combustión directa de estos materiales no sea muy eficiente [1]. Es por este motivo que un tratamiento previo podría ser de utilidad cuando se busca realizar una valorización energética de estos residuos mediante su combustión. Tradicionalmente se han utilizado los tratamientos térmicos como la pirólisis o la gasificación para obtener productos combustibles valiosos a partir de diferentes residuos entre los que destacan las biomásas.

En 1913, Friedrich Bergius comenzó a experimentar con el tratamiento de carbonización hidrotérmica (HTC), y descubrió que este proceso imita el proceso natural de formación del carbón [2]. Más tarde se han seguido explorando las posibilidades que este tratamiento ofrece para la valorización de diferentes residuos.

Una de las ventajas del proceso hidrotérmico es que la biomasa se puede introducir en los equipos de carbonización sin necesidad de un paso previo de secado, lo que es interesante en residuos que presentan un alto contenido en humedad. Durante este proceso, la biomasa se convierte en un producto similar a un carbón, lo que hace que se densifique energéticamente [3]. El abundante potencial del hidrochar en diferentes aplicaciones, la facilidad de implantación y la versatilidad del proceso para convertir diferentes residuos en un potencial biocombustible sólido hace que este tratamiento siga teniendo interés en investigación [4].

El tratamiento mediante HTC de biomásas, incluyendo tanto residuos forestales como agrícolas, para obtener un hidrochar que se pueda utilizar como biocombustible ha sido evaluado previamente, con buenos resultados [5,6]. Del mismo modo estudios previos muestran que son otros muchos los residuos que

se pueden tratar con HTC como son residuos sólidos urbanos, lodos de depuradoras o algas [7–9].

En este trabajo la poda de olivo se ha seleccionado como residuo a tratar por su abundancia en España y su interesante potencial energético. Como se ha expuesto previamente, debido a su baja densidad, su elevada dispersión geográfica o el desconocimiento de su proceso cinético hacen que este residuo no sea conveniente cuando se pretende utilizar como combustible en aplicaciones industriales, sin un tratamiento previo. Por estos motivos, la manera más sencilla y más ampliamente utilizada para deshacerse de estos residuos es su incineración o abandono en el campo [10]. Actualmente, lo más común es la incineración directamente en el lugar de recogida, lo cual causa diferentes problemas entre los que se encuentran la contaminación, posibles riesgos de incendio o mineralización del suelo [11]. Con esto en mente, se plantea su tratamiento mediante HTC como manera de gestionar estos residuos y como alternativa a la combustión directa de la biomasa. En este trabajo se han propuesto diferentes parámetros de reacción para evaluar su influencia en la conversión de la biomasa hacia un producto viable para su uso como biocombustible. Para ello, se estudia su comportamiento térmico y sus parámetros cinéticos a partir de su análisis químico y termogravimétrico.

## **4.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.2.1 Material y preparación de la muestra**

La biomasa utilizada en esta experimentación, poda de olivo (OP), fue proporcionada por la empresa “Biotherm Agroforestal S.L.” ubicada en Córdoba (España). La poda se recibió ya triturada con un rango de tamaño entre 15 y 45 mm. Para los ensayos de carbonización se utilizó como se recibió, sin ningún tratamiento previo. Sin embargo, para los análisis químico y termogravimétrico, se sometió a un secado en estufa durante 24 horas para facilitar su molienda con molino de aspas. Para el análisis termogravimétrico, a mayores se utilizó un molino de bolas donde se trituraron las muestras durante 3 minutos a 30 Hz hasta obtener un tamaño de partícula aproximado de 0.15 mm. Con esto se consigue

asegurar representatividad en los resultados evitando limitaciones de transferencia de masa o transmisión de calor durante su análisis.

#### 4.2.2 Procedimiento experimental

La carbonización hidrotermal (HTC) se lleva a cabo en un reactor modelo APP de 2 litros de capacidad de la compañía *Parr Instruments*. Un modelo de este reactor se expone en la figura 4.1. Este reactor permite operar hasta temperaturas de 350 °C y presiones de 130 bares. Para la medición de la temperatura se emplea un termopar tipo J y para el control de la presión, un manómetro con un rango de 0 a 100 bares. Durante la reacción se mantiene la mezcla en agitación constante a 250 rpm.

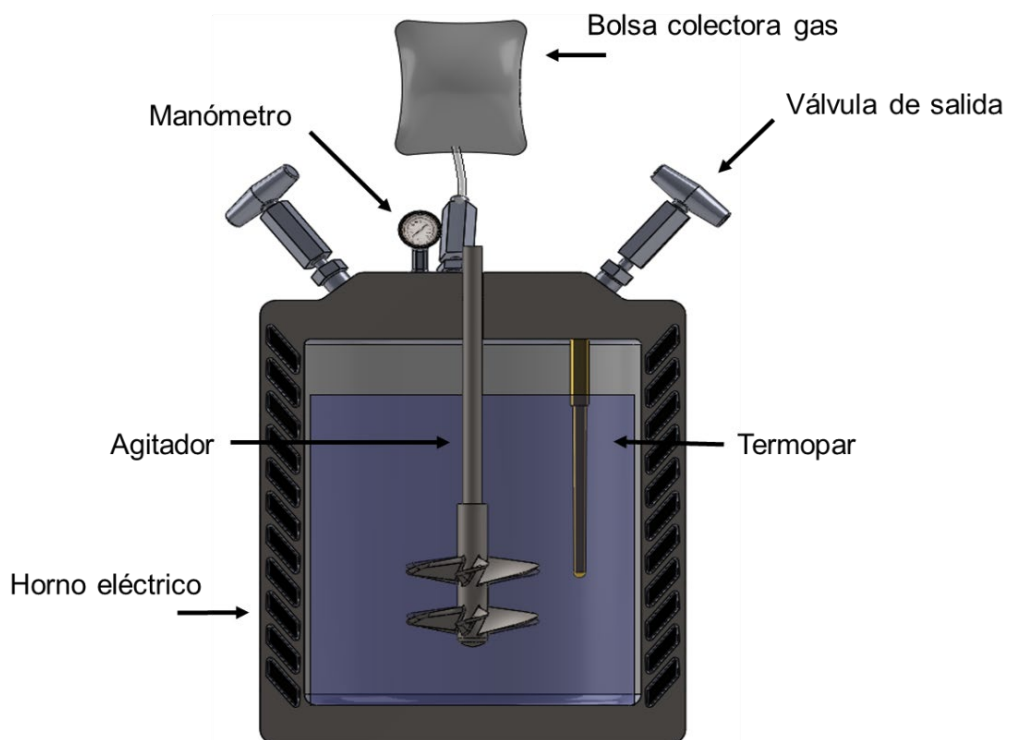


Figura 4.1. Diagrama del reactor de carbonización hidrotermal

A un ratio fijado biomasa/agua de 1/20, se seleccionan nueve condiciones de reacción para evaluar su efecto en las propiedades del hidrochar producido. Para ello se marcan tres tiempos (3, 6 y 9 horas) y tres temperaturas de reacción diferentes (220, 250 y 280 °C). Los hidrochares producidos se han nombrado teniendo en cuenta estos parámetros de reacción, por lo que la nomenclatura

utilizada (X\_Y) representa la temperatura (°C) y el tiempo de reacción (h), respectivamente.

Para realizar los experimentos se mezclan en el reactor 50 g de poda de olivo y 1000 mL de agua destilada. Se sella el reactor y durante 10 minutos se purga con helio para eliminar el aire presente creando una atmósfera inerte. La selección del gas helio en lugar de otro más barato, como puede ser el nitrógeno, se debe a que la fase gaseosa producida se analiza mediante cromatografía, como se verá más adelante, y el gas portador en este equipo es helio, por lo que, de este modo, se puede evaluar la cantidad de nitrógeno producido durante la reacción. El reactor se somete a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada, y a partir de este momento se mantiene durante el tiempo de reacción estipulado. Una vez llevada a cabo la carbonización, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente.

Para separar los productos obtenidos se trabaja en tres etapas. Primero se abre una de las válvulas de liberación de gas para recoger en una bolsa los gases generados durante la reacción, para su posterior análisis. A continuación, se abre el reactor y la mezcla de sólido y líquido se separa mediante filtración a vacío. El sólido se lava repetidas veces con agua destilada hasta que se obtiene un efluente claro y se mantiene en estufa a 90 °C durante 24 horas para su secado. La fase líquida se mantiene en nevera a 4 °C para su posterior análisis.

#### **4.2.3 Rendimientos máxicos**

El cálculo de los rendimientos máxicos de cada una de las fases obtenidas se realiza de la siguiente forma. Para la fase sólida se calcula como el cociente entre cada uno de los hidrocarburos y la biomasa de partida (ambos en base seca). El rendimiento gaseoso se calcula como la masa de gas producido por unidad de biomasa. Para esto, el gas producido es medido con jeringa, la cantidad de helio se resta del total y la masa restante se calcula a través de la composición del gas, el peso molecular y la densidad de cada uno de los componentes a las condiciones de salida. El rendimiento líquido se obtiene por diferencia.



A la hora de comparar los productos sólidos obtenidos tras la carbonización hidrotermal en términos de calidad, se deben considerar los siguientes parámetros: (1) rendimiento másico, (2) ratio de densificación energética, (3) rendimiento energético, y (4) rendimiento de carbono fijo [12,13]. Estos parámetros están definidos en el documento por sus siglas en inglés.

El rendimiento másico de los hidrocharres (MY) se calcula siguiendo la ecuación 4.1. Este parámetro representa la eficiencia del proceso cuando se considera solo la masa producida.

$$\text{Rendimiento másico (MY\%)} = \frac{\text{Masa generada de hidrochar}}{\text{Masa de biomasa de alimentación}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

A parte de este parámetro, el ratio de densificación energética (EDR) también proporciona información importante ya que considera el contenido energético de las muestras. Tiene en cuenta los poderes caloríficos (PCS) tanto de la biomasa de partida como de los hidrocharres generados, comparándolos y permitiendo evaluar el incremento en dichos valores. Se calcula a partir de la ecuación 4.2.

$$\text{Ratio densificación energética (EDR)} = \frac{\text{PCS hidrochar}}{\text{PCS alimentación}} \quad (4.2)$$

Combinando los dos parámetros anteriores se obtiene el rendimiento energético (EY), siendo posible de este modo evaluar la mejora energética del material inicial tras el tratamiento térmico. Se obtiene mediante la ecuación 4.3.

$$\text{Rendimiento energético (EY\%)} = \text{MY(\%)} \cdot \text{EDR} \quad (4.3)$$

El rendimiento de carbono fijo (FCY) permite ver la eficiencia del proceso de carbonización. En este parámetro se tiene en cuenta el rendimiento másico del proceso, el contenido en carbono fijo (CF) de los hidrocharres y el contenido en cenizas de la biomasa de partida. Todos estos valores se relacionan mediante la ecuación 4.4.

$$\text{Rto carbono fijo (FCY\%)} = \text{MY(\%)} \cdot \frac{\text{Carbono fijo hidrochar (\%)}}{100 - \text{Cenizas biomasa (\%)}} \quad (4.4)$$

#### 4.2.4 Análisis químico de la fase sólida

Tanto los hidrochares producidos, como la poda de olivo inicial, se someten a diferentes análisis químicos para su caracterización. El análisis inmediato se realiza de acuerdo con las normas ASTM 3302, UNE 3219 y UNE 32004 para la medición de humedad total, materia volátil y cenizas, respectivamente. El carbono fijo se obtiene por diferencia.

Para el análisis elemental se utiliza un equipo LECO CHN-600 siguiendo la norma ASTM 4239 para la cuantificación de carbono, hidrógeno y nitrógeno elemental en las muestras. Para el azufre se utiliza un analizador LECO SC-132 siguiendo la norma ASTM 4239. El contenido en oxígeno se obtiene por diferencia. El poder calorífico superior se determina a través de un analizador LECO AC-300, de acuerdo con la norma UNE 32006.

La determinación de los macrocomponentes presentes en las muestras (celulosa, hemicelulosa y lignina) se lleva a cabo en varias etapas que se describen a continuación. En primer lugar, las muestras sólidas se someten a una extracción con disolventes. Para ello se utiliza una disolución al 70% de acetona utilizando una relación sólido/disolvente de 1/20 g/mL, durante 180 minutos a temperatura ambiente. A continuación, el sólido resultante se seca en estufa a 50 °C y se pesa [14]. Para determinar la cantidad de hemicelulosa, se añaden 0.5 mol/L de hidróxido sódico a las muestras sólidas y secas, con una relación sólido/disolvente de 1/20 g/mL, y se mantienen a 80 °C durante 3.5 horas. Posteriormente, estas muestras se lavan con agua destilada 3 veces, se secan en estufa a 50 °C y se pesan para su cuantificación [15]. Para determinar el contenido en celulosa se utiliza el método Updegraff [16], las condiciones hidrolíticas descritas por Saeman [17] y la cuantificación de la celulosa liberada según el método Anthrone [18]. La lignina se cuantifica mediante el método Klason con ligeras modificaciones [19]. Las muestras se hidrolizan con ácido sulfúrico al 72% (25 mL/mg) durante 1 hora a 30 °C. La disolución se diluye al 2.5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con agua destilada y se trata en autoclave durante 1 hora a 121 °C. Los residuos se filtran a través de filtros de microfibra de vidrio, se lavan con

agua destilada, se secan y se pesan como se hace para el resto de macrocomponentes [20].

Los espectros de infrarrojos tanto de la biomasa de partida como de los hidrocharres se registran utilizando un equipo *Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR* que dispone de un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) ID7, que es un cristal monolítico de diamante de alta eficiencia. Se trata de un espectrofotómetro que trabaja en el rango  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  a una tasa de  $0.5\text{ cm/s}$ . Con un intervalo de  $0.482\text{ cm}^{-1}$ , se hacen 16 escaneos que se promedian para cada espectro y se corrigen frente a las condiciones atmosféricas de fondo.

#### 4.2.5 Análisis químico de las fases líquida y gaseosa

La composición gaseosa se analiza utilizando un cromatógrafo *Varian CP 3800 GC* equipado con un detector de conductividad térmica. Este equipo dispone de una columna de 4 metros empaquetada con *HayeSepQ80/100*, seguida de otra columna de tamiz molecular. Las columnas operan a 331 kPa y  $50\text{ °C}$  utilizando helio como gas portador. Con este equipo se pueden separar y cuantificar  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .

En la fase líquida se realizan las siguientes medidas: pH mediante un pHmetro *pH-Meter BASIC 20+*, *Crison*; conductividad eléctrica (EC) a través de un multimedidor digital de dos canales *HACH-HQ40D*; y carbono orgánico total (COT) y nitrógeno total (NT) utilizando un sistema de oxidación termocatalítica *Analytic Jena Multi N/C\_3100*.

#### 4.2.6 Análisis termogravimétrico de las muestras sólidas

Para evaluar el comportamiento térmico de las muestras sólidas se utiliza una termobalanza modelo *SDT Q600* de la compañía *TA Instruments*. Tanto la pérdida de masa (TG), como la velocidad a la que esta pérdida sucede (DTG), y sus correspondientes temperaturas se registran continuamente mediante el software *Universal Analysis 3000* de la misma compañía. Se utiliza una velocidad de calentamiento de  $15\text{ °C/min}$ , suficientemente baja como para evitar gradientes de temperatura en las muestras [21], desde la temperatura ambiente hasta  $700\text{ °C}$ . Para ello se coloca en un crisol aproximadamente  $5 \pm 0.25\text{ mg}$  de cada una

de las muestras y se introduce en el horno de la termobalanza para registrar los cambios de masa que se producen durante la reacción. Esto se realiza para un proceso de combustión (con un flujo de aire sintético de 100 mL/min) y para un proceso de pirólisis (con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min, para mantener una atmósfera inerte).

A partir de los datos obtenidos mediante este análisis se pueden calcular diferentes parámetros útiles para la evaluación del comportamiento de las muestras durante la combustión. En el apéndice 1 de este documento se encuentra el método para calcular la temperatura de ignición ( $T_i$ ), la temperatura pico ( $T_p$ ) y la temperatura de burnout ( $T_b$ ) a través de las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico. Asimismo, con estas temperaturas se puede calcular el índice de combustión ( $C_i$ ), que es un parámetro usado como criterio para evaluar las características de combustión de un combustible. Un mayor valor de este índice refleja una combustión realizada de manera más satisfactoria. Por tanto, cuanto mayor sea este índice, las muestras combustionarán de modo más vigoroso, y el char restante se consumirá más rápido. Este índice se calcula mediante la ecuación 4.5 aquí expuesta.

$$C_i = \frac{DTG_{\max} \cdot DTG_{\text{med}}}{T_i^2 T_b} \quad (4.5)$$

Donde  $DTG_{\max}$  es la máxima velocidad de combustión,  $DTG_{\text{med}}$  es la velocidad media de combustión calculada tomando el principio y final del 1% de la  $DTG_{\max}$ , y donde  $T_i$  y  $T_b$  son las temperaturas de ignición y burnout, respectivamente.

Con la información obtenida a partir de las curvas termogravimétricas se puede calcular también la energía de activación aparente ( $E$ ). Los enfoques experimentales para el análisis de la cinética de estado sólido pueden ser isoterms o no isoterms. Además, teniendo en cuenta el análisis matemático, se pueden utilizar dos métodos comúnmente empleados: ajustados a un modelo o iso-conversionales, también conocidos estos últimos como de modelo libre. Se usan mayoritariamente los métodos iso-conversionales, ya que permiten calcular parámetros cinéticos sin suposiciones de modelado. Además, como la descomposición térmica es un proceso particularmente complicado, que

involucra cientos de compuestos complejos, como consecuencia de la gran cantidad de reacciones paralelas y/o consecutivas, los métodos isoconversionales son altamente recomendados para evaluar la energía de activación aparente por su objetividad y confiabilidad [22]. Todos estos métodos tienen como base la ecuación 4.6 planteada por Arrhenius donde se supone una reacción con cinética de primer orden.

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - a) \quad (4.6)$$

En este caso, E representa la energía de activación aparente, A es el factor pre-exponencial, T y t son la temperatura y el tiempo absolutos respectivamente, R es la constante de los gases, y a es la pérdida de masa calculada con la ecuación 4.7:

$$a = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4.7)$$

donde  $m_0$  es la masa inicial de la muestra,  $m_t$  es la masa correspondiente al tiempo t, y  $m_f$  es la masa a la temperatura final.

Como en este caso solo tenemos una velocidad de calentamiento ( $\beta = dT/dt$ ), la ecuación de Arrhenius se puede reorganizar siguiendo la ecuación 4.8:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (4.8)$$

Dado que el proceso de HTC sigue un mecanismo de reacción de primer orden, la representación de  $\ln[-\ln(1-a) / T^2]$  vs.  $1/T$  es una línea recta. A partir de la pendiente de esta línea (E/R) se puede calcular el valor de la energía de activación para cada una de las muestras.

#### 4.2.7 Severidad del proceso

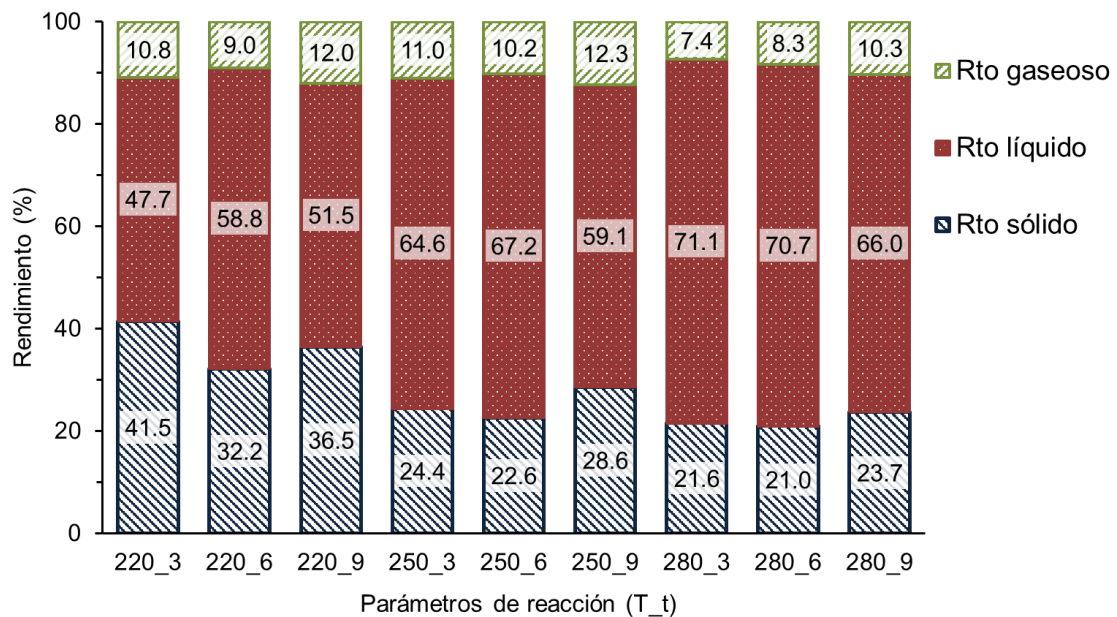
Para entender el efecto de los parámetros de reacción (temperatura y tiempo) en la conversión de la biomasa durante el proceso de carbonización, se utiliza el factor de severidad (R), indicado en la ecuación 4.9 [23].

$$R = \log (t \cdot \exp[(T - 100)/14.75]) \quad (4.9)$$

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1 Rendimiento de productos

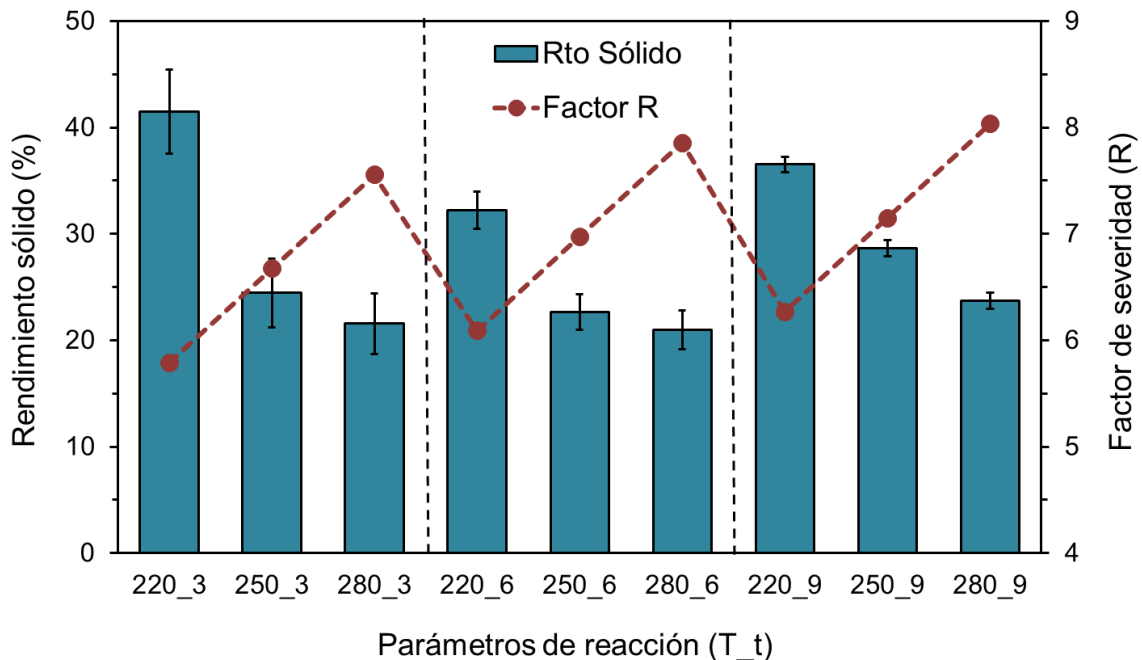
En la figura 4.2 se pueden ver los rendimientos de las tres fases producidas tras el tratamiento de HTC dependiendo de los parámetros de reacción seleccionados (temperatura y tiempo).



**Figura 4.2. Rendimiento de los productos generados durante HTC dependiendo de los parámetros de reacción**

La distribución de los productos depende en gran medida del factor de severidad. De manera general, las condiciones de tratamiento más severas (temperaturas de reacción más elevadas) tienden a reducir el rendimiento de la fase sólida, mientras que la fase líquida se ve incrementada. Esto se debe a que las condiciones de tratamiento más severas se acercan a aquellas empleadas para la licuefacción hidrotermal (HTL), donde se busca maximizar la fase líquida [24]. Sin embargo, el tiempo de reacción puede hacer que el rendimiento sólido sea mayor, como se verá más adelante, ya que favorece que se produzcan reacciones secundarias.

Centrándonos más en la fase sólida, que es el objetivo principal de estudio en este trabajo, se puede analizar cómo varía este rendimiento en función de la severidad del proceso, representado en la figura 4.3. Se han agrupado los ensayos según el tiempo de reacción.



**Figura 4.3. Relación entre el rendimiento sólido y el factor de severidad dependiendo de los parámetros de reacción**

Como se puede ver en la figura 4.3, el factor de severidad va aumentando cuando los parámetros de reacción son mayores. La tendencia general indica que conforme se incrementa el factor de severidad, el rendimiento sólido se va reduciendo. Este hecho se ve claramente cuando los resultados se agrupan en función del tiempo de reacción. Las temperaturas de reacción más elevadas llevan a obtener rendimientos más bajos. Por ejemplo, los experimentos realizados a 3 horas de tiempo de reacción dieron como resultado 41.5%, 24.4% y 21.6 % de MY para las temperaturas de reacción de 220, 250 y 280 °C, respectivamente. Es destacable indicar que, para este tiempo de reacción, de 220 a 250 °C el rendimiento se reduce casi a la mitad, mientras que la reducción de 250 a 280 °C es mucho más baja. Esto se puede explicar porque durante el tratamiento se producen dos tipos de descomposición de la poda de olivo, una primaria que tiene lugar a temperaturas moderadas y una segunda

descomposición del residuo sólido que ocurre a temperaturas más elevadas [25]. Otros autores también han indicado que este comportamiento podría explicarse como consecuencia de la hidrólisis y degradación de la celulosa y hemicelulosa presentes en las muestras [23].

Para una misma temperatura de reacción, se observa una disminución del rendimiento sólido de los ensayos al pasar de 3 a 6 horas de reacción. Esta tendencia se observa de manera más pronunciada a las temperaturas de reacción más elevadas (250 y 280 °C). Este comportamiento se puede explicar porque parte de los biopolímeros disueltos en el agua de proceso, reaccionan posteriormente para generar otros productos sólidos cuando las temperaturas de reacción son superiores a 250 °C [26], dando lugar a la formación de lo que se conoce como char secundario [27].

#### **4.3.2 Caracterización de las fases líquida y gaseosa**

El agua juega un papel muy importante durante la carbonización hidrotermal ya que actúa como disolvente, catalizador, reactivo y producto, lo que indica que una gran acumulación de sustancias disueltas se va a producir en esta fase [28]. Tanto la fase líquida como la gaseosa se analizaron siguiendo los análisis expuestos en la sección de materiales y métodos, y los resultados obtenidos se exponen en la tabla 4.1.

Como se puede ver, los valores de pH de la fase líquida se encuentran en un rango entre 3.4 y 3.9, debido principalmente a la formación de compuestos ácidos que tienen una gran influencia en las características y propiedades de los productos generados, entre los que se encuentran los ácidos acético, levulínico, fórmico o láctico [29]. Además, las condiciones ácidas sirven para catalizar el proceso, haciendo que sea más fácil hidrolizar la celulosa presente en la biomasa [30]. Los valores de conductividad eléctrica varían entre 1.4 y 1.9 mS/cm, lo que indica que la severidad del proceso aumenta ligeramente la salinidad de la fase líquida. Esto se debe a que conforme aumenta la severidad del proceso, la cantidad de compuestos salinos en disolución aumenta. Cuando se evalúa el proceso a una misma temperatura, se ve cómo al aumentar el tiempo de



reacción, los valores de CE aumentan. Otras biomásas lignocelulósicas presentan similares valores de conductividad eléctrica en esta fase [30].

**Tabla 4.1. Caracterización de las fases líquida y gaseosa del proceso HTC**

Test	Fase líquida				Fase gaseosa	
	pH	CE (mS/cm)	COT (g/L)	NT (mg/L)	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)
220_3	3.7	1.4	6.3 ± 0.7	125 ± 0.9	87.6	3.7
220_6	3.8	1.5	6.6 ± 0.2	139 ± 8.8	92.2	2.5
220_9	3.9	1.9	6.4 ± 0.8	109 ± 1.6	90.6	1.9
250_3	3.8	1.5	7.5 ± 0.7	115 ± 0.5	92.6	3.8
250_6	3.9	1.6	6.5 ± 0.4	135 ± 12.9	92.9	3.6
250_9	3.9	1.8	5.9 ± 0.2	116 ± 0.6	88.2	2.8
280_3	3.8	1.6	7.5 ± 0.4	120 ± 0.3	91.0	4.0
280_6	3.9	1.7	6.7 ± 0.8	99 ± 0.7	91.9	2.6
280_9	3.4	1.9	6.6 ± 0.4	143 ± 12.1	91.1	1.7

El carbono orgánico total (COT) presente en los productos acuosos, indica la proporción de compuestos orgánicos que son solubles en agua, incluyendo ácidos orgánicos, azúcares, y ácidos grasos; sin embargo, en este caso estos productos no se han cuantificado por salirse del objetivo principal del trabajo. Cabe destacar que los resultados obtenidos de la cantidad de COT en los diferentes ensayos no siguen una tendencia clara, ya que son muy similares. Lo mismo ocurre con el nitrógeno total (NT), que se comporta de diferente manera con la temperatura [31]. Esta fase podría ser utilizada en procesos de digestión anaerobia como co-sustrato, ya que está compuesta de gran parte de azúcares, ácidos y furfuralos [32].

Atendiendo a la fase gaseosa, se puede ver en la tabla 4.1 que está compuesta principalmente por CO<sub>2</sub> (aproximadamente un 90%) y por CO, con trazas de otros gases como N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>. Como se puede ver, el contenido en CO<sub>2</sub> es prácticamente constante, variando los valores entre 87.6 y 92.2%. El elevado contenido en carbono de esta fase se debe principalmente a las reacciones de descarboxilación de la biomasa [33].

### 4.3.3 Análisis químico de la fase sólida

Los análisis inmediato, elemental y de poder calorífico superior (PCS) se indican en la tabla 4.2.

Con relación al análisis inmediato cuando el factor de severidad aumenta, se aprecia cómo el contenido en materia volátil disminuye, pasando de valores de 85.87% para la poda de olivo, hasta valores de 40.43% para el tratamiento más severo (280\_9). Valores similares a estos se pueden encontrar en otros trabajos [34,35]. Consecuentemente, la disminución en MV lleva a un incremento en el contenido en CF cuando la severidad del proceso va aumentando. Este incremento en CF desde un 12.24% que presenta la poda de olivo, hasta un 57.63%, valor del hidrochar obtenido en la prueba más severa (280\_9), se debe principalmente a las reacciones de deshidratación y descarboxilación que tienen lugar en el proceso. Además, el comportamiento de estos parámetros, está relacionado con la mejora del poder calorífico y de la densificación energética de los hidrochares [36]. El contenido en cenizas no sigue una tendencia clara, los valores para este parámetro varían entre 1.9 y 3.5% ya que parte de la materia mineral presente en la muestra se disuelve en el agua de proceso. Estos bajos valores son un punto interesante cuando se busca evitar problemas de operación durante la combustión del biocombustible.

El análisis elemental muestra valores similares a los encontrados en otras biomásas como pueden ser la madera de chopo, la cáscara de avellana, el hueso de aceituna o la cáscara de café [12,35,37]. La poda de olivo está compuesta principalmente por carbono y oxígeno, con un bajo porcentaje en nitrógeno y una cantidad de azufre prácticamente despreciable. Es importante destacar que, para evitar problemas de “fouling” en las calderas durante la combustión, se requiere que los valores de carbono e hidrógeno sean elevados, mientras que los de azufre sean mínimos. Como era de esperar, tras el tratamiento de HTC, las propiedades de combustión de los hidrochares mejoran, ya que aumentan en gran medida los porcentajes en carbono y en carbono fijo, mientras que el porcentaje en oxígeno disminuye drásticamente, debido principalmente a las

reacciones de deshidratación y descarboxilación, conforme aumenta la temperatura de reacción [36].

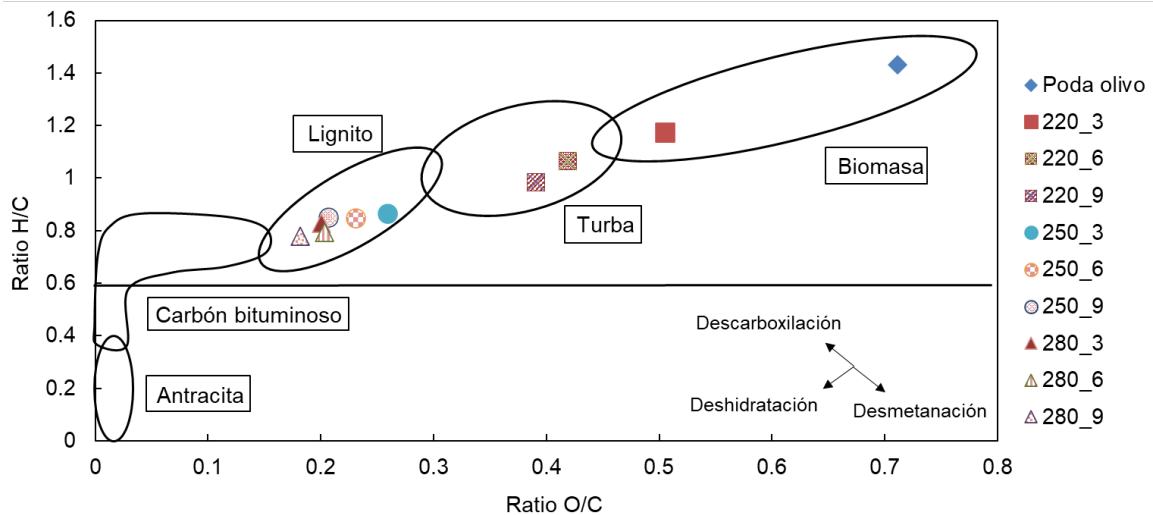
**Tabla 4.2. Análisis inmediato, elemental y PCS de las muestras**

Test	Análisis inmediato (%)				Análisis elemental (%)					PCS (MJ/kg)
	Hm.	MV <sup>a</sup>	CF <sup>b</sup>	Cen. <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	O <sup>b</sup>	S <sup>a</sup>	
OP	31.1	85.87	12.24	1.89	48.15	5.74	0.39	45.67	0.05	19.19
220_3	6.5	76.39	21.46	2.15	56.08	5.47	0.60	37.82	0.03	22.04
220_6	3.5	65.90	32.04	2.06	60.22	5.34	0.76	33.63	0.05	23.89
220_9	3.6	60.89	35.59	3.53	61.94	5.08	0.67	32.26	0.05	24.82
250_3	2.0	50.32	47.38	2.31	69.86	5.03	0.89	24.16	0.06	27.87
250_6	3.4	48.05	49.90	2.05	71.67	5.05	1.13	22.09	0.06	28.73
250_9	4.9	47.83	50.17	2.00	73.09	5.16	1.52	20.17	0.06	29.09
280_3	3.6	44.93	52.83	2.24	73.78	5.10	1.33	19.74	0.05	29.26
280_6	2.9	42.33	55.48	2.18	73.86	4.88	1.18	20.04	0.04	29.09
280_9	3.5	40.43	57.63	1.94	75.44	4.90	1.32	18.30	0.04	29.59

Hm. (humedad); MV (materia volátil); CF (carbono fijo); Cen. (Cenizas): C (carbono); H (hidrógeno); N (nitrógeno); O (oxígeno); S (azufre). <sup>a</sup>en base seca; <sup>b</sup>por diferencia

El poder calorífico de los hidrochares sigue una tendencia creciente con la severidad del tratamiento, hasta el ensayo de 250\_6. A partir de aquí, el aumento en el valor de este parámetro ya no es tan marcado, y se mantiene más o menos constante ya que es un parámetro que está muy influenciado por el contenido en CF. Una vez superados los 250 °C de temperatura de reacción, el efecto del tiempo de reacción no tiene gran influencia en el PCS, por lo que los incrementos son casi insignificantes. El máximo valor de PCS registrado fue 29.6 MJ/kg, que se corresponde con el ensayo más severo (280\_9), y esto indica un incremento del 54% comparado con la biomasa de partida, cuyo PCS es 19.2 MJ/kg.

Con los datos derivados del análisis elemental se pueden obtener los ratios atómicos de H/C y O/C. Con esta información se puede construir un diagrama Van Krevelen, donde es posible comparar los resultados, en términos de ratios O/C y H/C, de los hidrocharres con valores correspondientes a carbones minerales. En la figura 4.4 se representa el diagrama Van Krevelen para los hidrocharres y la biomasa inicial, donde se representa claramente el camino que sigue la carbonización.



**Figura 4.4. Diagrama Van Krevelen para los hidrocharres y la poda de olivo**

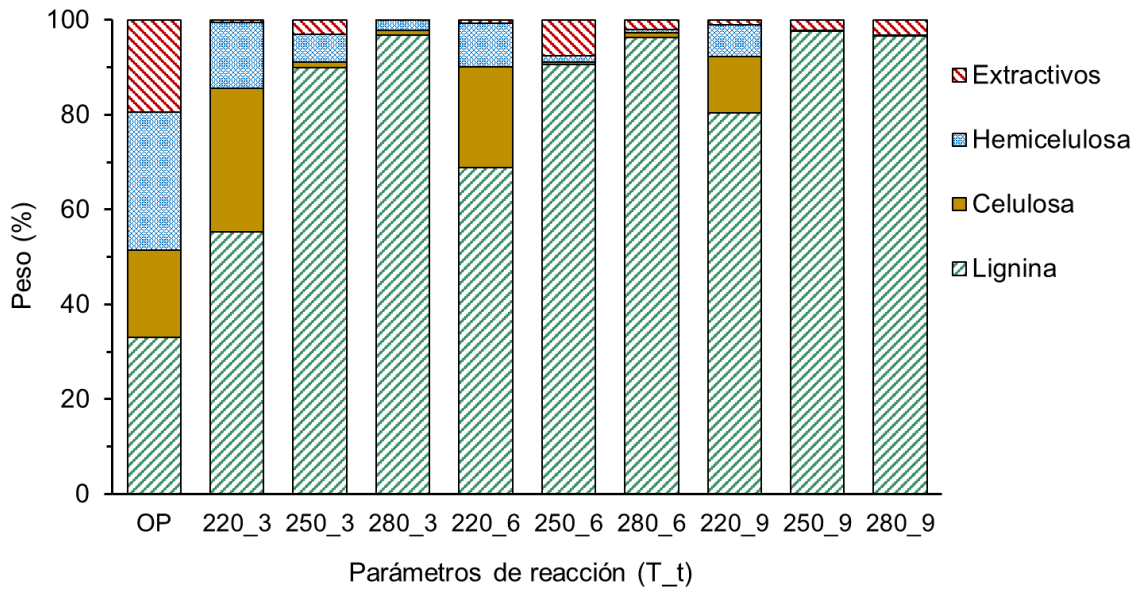
Los ratios aquí calculados indican el grado de carbonización dependiendo de la severidad del tratamiento. Por ejemplo, el ratio H/C disminuye desde 1.17 a 0.78 del tratamiento menos severo al más severo, mientras que el ratio O/C pasa de 0.51 a 0.18. Generalmente, cuanto más bajos son estos ratios, mejores son las características de combustión. Como se aprecia en la figura, los hidrocharres producidos a mayores temperaturas de reacción presentan los mejores ratios, lo que indica una mejor calidad del combustible. Que estos ratios atómicos disminuyan indica que se produce un incremento en los enlaces de alta energía (C-C), y una disminución en los de baja energía (H-C y O-C), lo que en conjunto lleva a una mejora en el poder calorífico [38]. Este hecho se puede explicar por las reacciones que tienen lugar durante el HTC; las reacciones de deshidratación eliminan los grupos hidroxilos, mientras que las reacciones de descarboxilación eliminan los grupos carboxilo y carbonilo [30]. En el diagrama Van Krevelen, la deshidratación sigue un camino que reduce tanto el ratio H/C

como el O/C desde la parte superior derecha a la parte inferior izquierda; y la descarboxilación se mueve desde la parte inferior derecha a la parte superior izquierda, lo que significa que el ratio O/C se reduce mientras que el ratio H/C aumenta. La importancia de la deshidratación en HTC es evidente cuando se observan los hidrochares producidos a temperaturas de reacción superiores a 250 °C, los cuales se mueven a la parte izquierda. Estos hidrochares muestran características similares a las de un lignito [39].

#### **4.3.4 Análisis termogravimétrico y de macrocomponentes**

En la figura 4.5 se muestran las concentraciones de celulosa, hemicelulosa y lignina tanto de la biomasa de partida como de los hidrochares obtenidos. Para una mejor visualización, las columnas se han agrupado según el tiempo de reacción. En este punto es importante destacar que los hidrochares presentan una base de referencia diferente, lo que significa que el contenido en lignina no aumenta con el tratamiento. Debido a que gran parte de la celulosa y hemicelulosa de la biomasa se han degradado y parte de la materia mineral se ha diluido en el agua de proceso, el componente principal de las muestras resulta ser la lignina, que es mucho más difícil de degradar durante el proceso de HTC.

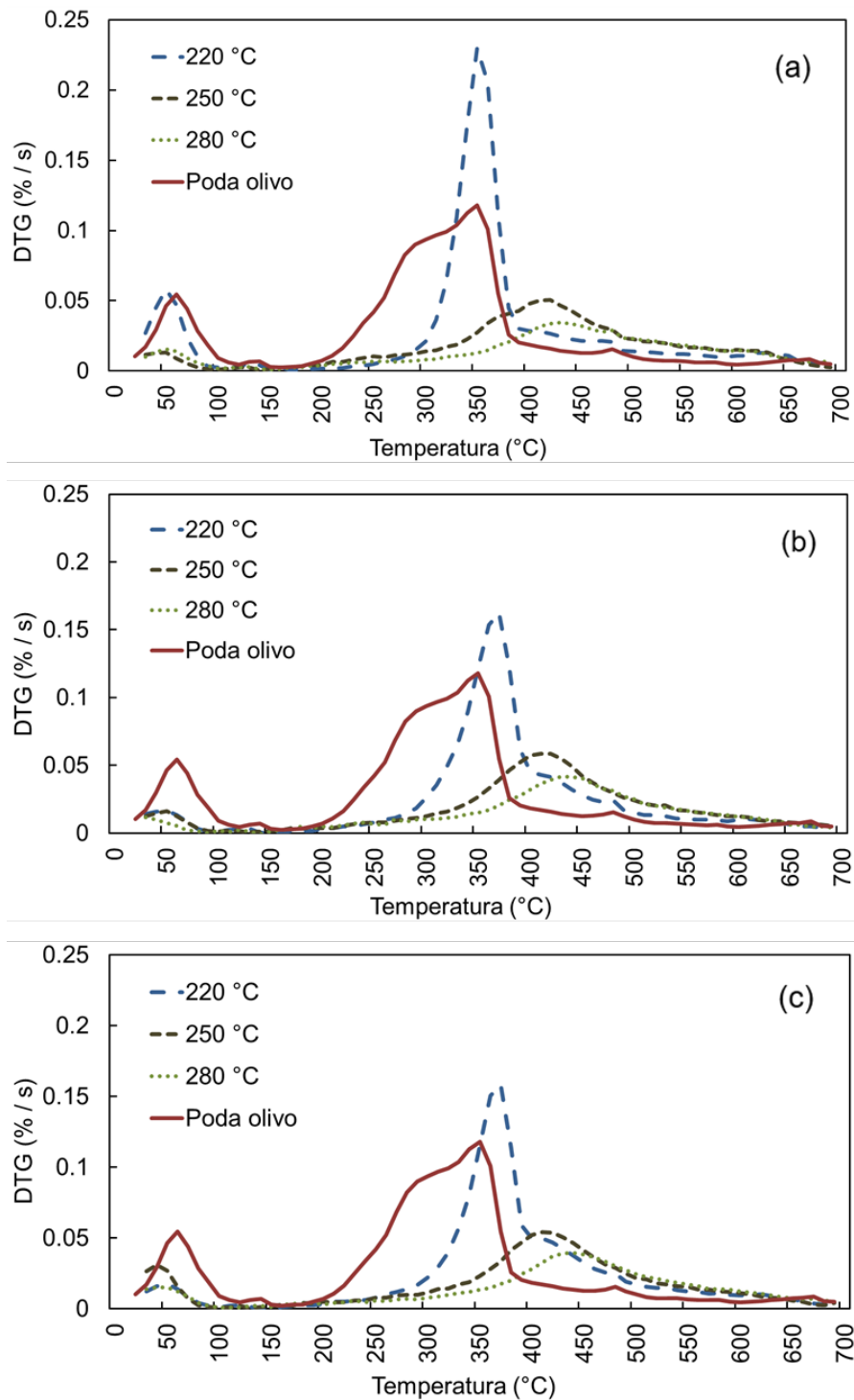
Las proporciones de celulosa, hemicelulosa y lignina son relevantes cuando se observa su efecto en el poder calorífico. Kim et al. mostraron en su trabajo los valores de PCS correspondientes a la lignina, celulosa y hemicelulosa por separado, indicando que la lignina presenta el mayor PCS; y consecuentemente, cuando la proporción de lignina es superior respecto a la celulosa y hemicelulosa, la densificación energética aumenta y por tanto el PCS se incrementa también [40].



**Figura 4.5. Concentración de los macrocomponentes de las muestras en función de los parámetros de reacción**

Por otro lado, la celulosa, hemicelulosa y lignina muestran perfiles específicos de DTG tras su estudio termogravimétrico. Normalmente la celulosa se descompone en un rango de temperaturas estrecho, entre 280 y 360 °C, con un pico de descomposición más rápida a aproximadamente 339 °C. Para la hemicelulosa se ven dos picos de descomposición diferentes, uno a 246 °C y otro a 295 °C, en un rango de temperaturas entre 200 y 320 °C. Finalmente, la lignina presenta un rango de descomposición mucho más amplio, entre 140 y 600 °C, con un pico de baja intensidad a 380 °C [41]. Teniendo en mente estos rangos y picos de descomposición, estos componentes pueden ser identificados en las curvas DTG de las biomásas lignocelulósicas, y sus intensidades relativas se pueden relacionar con las cantidades globales de celulosa, hemicelulosa y lignina [41]. Es por ello, que el análisis termogravimétrico podría ser una alternativa para obtener estas concentraciones, en nuestro caso, se han calculado siguiendo la metodología explicada en la sección 4.2.4, y el TGA se ha utilizado para verificar esos resultados.

La figura 4.6 muestra los perfiles DTG de pirólisis específicos para la poda de olivo y los hidrocharres obtenidos. Se han agrupado en función de los diferentes tiempos de reacción.



**Figura 4.6. Perfiles DTG de pirólisis de las muestras a diferentes tiempos de reacción: (a) 3 h; (b) 6 h; (c) 9 h.**

En la gráfica (a), correspondiente a los perfiles para 3 horas de reacción, la biomasa inicial presenta una pérdida de masa de aproximadamente el 50% entre 170 y 380 °C, correspondiente principalmente a la descomposición de la

celulosa y hemicelulosa presente en la muestra. Para el hidrochar de 220\_3, el pico principal de descomposición se desplaza hacia la derecha y es más pronunciado (rango de descomposición entre 250 y 400 °C), lo que indica que la concentración de celulosa es alta y que la de hemicelulosa ha disminuido. Por el contrario, las curvas de los hidrochares obtenidos a las temperaturas de reacción de 250 y 280 °C, solo muestran un pico de descomposición entre 300 y 550 °C, lo que se puede explicar por la elevada concentración de lignina en estos hidrochares, de acuerdo con lo que se vio previamente en la figura 4.5. En estos dos casos, tanto la celulosa como la hemicelulosa se han degradado casi por completo, por lo que la lignina permanece como el componente principal.

Los hidrochares obtenidos al tiempo de reacción de 6 horas (figura 4.6 (b)) muestran una tendencia similar, aunque los picos se desplazan a rangos de temperaturas ligeramente más altos. A 220 °C, el hidrochar muestra una elevada concentración de celulosa, por lo que su pico principal se encuentra entre 280 y 400 °C, que se corresponde con la degradación de la celulosa. Sin embargo, en este caso, este pico es más pequeño que el de 3 horas, lo que concuerda con la baja concentración de celulosa en la muestra (figura 4.5). La mayor parte de la concentración de lignina está representada por el hombro que sigue a este pico. A temperaturas de reacción superiores, este pico principal es debido mayoritariamente al contenido en lignina de las muestras.

La figura (c) muestra los perfiles DTG correspondientes a los hidrochares producidos a 9 horas de tiempo de reacción. Estas curvas siguen una tendencia similar a las anteriores (figuras 4.6 (a) y (b)). Igual que sucedía en el caso anterior, los picos se desplazan hacia rangos de temperaturas ligeramente superiores. Cuando la temperatura de reacción es más baja, el pico principal se debe a la concentración de celulosa, sin embargo, para los hidrochares obtenidos a temperaturas superiores, este pico se desplaza a la derecha debido al aumento en la concentración de lignina.



#### 4.3.5 Comportamiento durante la combustión. Índices de combustión y energía de activación

En la tabla 4.3 se muestran los índices de combustión y los parámetros cinéticos, tanto para la poda de olivo como para el resto de los hidrochares. Como se detalla en el apartado de metodología, los índices de combustión y las energías de activación se calculan en base a la información obtenida en el análisis termogravimétrico, el análisis elemental, el poder calorífico y los rendimientos máxicos del proceso.

**Tabla 4.3. Índices de combustión y energías de activación**

Ensayo	EDR	EY (%)	T <sub>i</sub> (°C)	C <sub>i</sub> *	FCY (%)	T1 (°C)	E 1 (kJ/mol)	T2 (°C)	E 2 (kJ/mol)
OP	-	-	255	2.0	-	326–365	21.36	378–432	18.33
220_3	1.15	47.7	302	3.2	8.5	286–319	93.87	495–530	91.69
220_6	1.24	39.9	296	2.5	10.1	279–312	84.68	487–540	81.25
220_9	1.29	47.1	295	1.6	12.7	270–311	59.39	488–522	156.82
250_3	1.45	35.4	385	1.7	11.4	-	-	425–469	49.81
250_6	1.49	33.7	403	3.3	11.1	-	-	430–470	62.24
250_9	1.52	43.5	395	3.8	13.9	-	-	424–456	54.29
280_3	1.53	32.9	380	3.4	11.2	-	-	400–438	43.88
280_6	1.52	31.9	413	4.8	11.5	-	-	423–452	56.18
280_9	1.54	36.5	400	5.1	13.4	-	-	400–441	52.65

\*( $\times 10^{-10}$ ) ((%/s)<sup>2</sup> / °C<sup>3</sup>)

El ratio de densificación energética tiende a aumentar con la severidad del proceso como consecuencia del aumento de poder calorífico (ver tabla 4.2). La densificación energética producida por el tratamiento HTC se puede utilizar para calcular la efectividad del proceso. Danso-Boateng et al. sugieren en su trabajo, que la densificación energética de los hidrochares la causa la disminución del rendimiento sólido debido a las reacciones de deshidratación y descarboxilación durante el proceso de HTC [36]. El incremento de los valores de EDR desde 1.15 hasta 1.54 muestra que el tratamiento más severo lleva a una densificación energética mayor. Sin embargo, este parámetro no indica que el rendimiento energético sea el mejor para el tratamiento más severo, sino todo lo contrario.

Relacionando el parámetro EDR con el rendimiento másico, la tendencia se invierte (ver figura 4.3). El mayor rendimiento energético (47.7%) se corresponde con el tratamiento menos severo (220\_3), debido a que el rendimiento másico es el mayor (40%). Por el contrario, el tratamiento más severo (280\_9) presenta un rendimiento energético de 31.9% ya que su rendimiento másico es el menor de todos (20%). La tendencia del EY sigue la misma forma que la curva de rendimientos; lo que significa que, para los ensayos al mismo tiempo de reacción, el EY es mayor a las temperaturas más bajas y similar en las otras dos temperaturas. Basándose en estos resultados, el EY es un parámetro importante para evaluar el efecto en la producción de un combustible sólido, ya que proporciona información sobre la eficiencia del tratamiento y la recuperación de energía en el sólido.

El rendimiento de carbono fijo (FCY) representa la eficiencia lograda en la conversión (en este caso a través de HTC) de la materia orgánica en un biocarbón relativamente puro [42]. Para las tres temperaturas de reacción evaluadas, los valores de FCY aumentan ligeramente con el aumento del tiempo de reacción. No obstante, no hay mucha diferencia entre los valores, ya que el aumento producido en el porcentaje de CF que se da con el aumento de la severidad del proceso se compensa con la disminución del rendimiento sólido al calcular este parámetro. En este sentido, los valores de FCY permanecen en un rango similar, en torno al 11% con la excepción del tratamiento menos severo (220\_3), que a pesar de tener el rendimiento sólido más elevado (40%), presenta un contenido en CF muy por debajo del resto (20%).

La temperatura de ignición ( $T_i$ ) también es un parámetro que debe ser considerado a la hora de evaluar el comportamiento de un combustible durante el proceso de combustión. Este parámetro determina cómo de fácil es iniciar la ignición de un combustible. Como se observa en la tabla 4.3, para un mismo tiempo de reacción, la  $T_i$  tiende a incrementar su valor cuando la temperatura de reacción del HTC también aumenta. Independientemente del tiempo de reacción, los valores obtenidos a 220 y 250 °C muestran grandes diferencias, mientras que entre 250 y 280 °C, la diferencia de  $T_i$  es mínima. Por ejemplo, para el tiempo de reacción de 6 horas, los valores de  $T_i$  son 296 °C (220\_6), 403 °C (250\_6) y 413

°C (280\_6). Entre los dos primeros valores hay una diferencia de más de 100 °C mientras que entre 250 y 280 °C, esta diferencia es de tan solo 10 °C. El incremento de  $T_i$  con la severidad del proceso está muy relacionado con el contenido en MV, ya que la  $T_i$  es más alta cuando el porcentaje en materia volátil disminuye; esto hace que se reduzca la facilidad de ignición del hidrochar [43]. Aunque un valor más bajo de  $T_i$  conduzca a una combustión más fácil, un valor más elevado de  $T_i$  podría reducir los riesgos de autoignición, permitiendo el uso de los hidrochares como combustibles sólidos seguros.

El índice de combustión ( $C_i$ ) refleja las características de la muestra durante el proceso de combustión, indicando que este será mejor cuando dicho índice sea más alto. A excepción de la temperatura de reacción de 220 °C, para las otras dos temperaturas, este índice aumenta conforme aumenta el tiempo de reacción. La razón para explicar este comportamiento es que la combustión tiene lugar en un periodo de tiempo más largo, y las temperaturas a las que se produce la máxima velocidad de pérdida de masa se desplazan hacia valores más bajos cuando el tiempo de reacción aumenta. Esto hace que la temperatura de burnout sea más baja. A las temperaturas de reacción de HTC más altas, los picos de desvolatilización (figura 4.6) se desplazan hacia temperaturas más altas debido a la alta concentración de lignina en los hidrochares, lo que indica que la combustión se inicia más tarde y necesita temperaturas más elevadas. Para los hidrochares obtenidos a 220 °C, el  $C_i$  disminuye cuando el tiempo de reacción aumenta. Esto se puede explicar porque en esas muestras el contenido de celulosa y hemicelulosa es todavía elevado, por lo que el máximo valor de desvolatilización es mucho mayor que en los otros casos. Del mismo modo, las temperaturas a las que termina la combustión son superiores debido a la diferente composición de las muestras (celulosa-hemicelulosa-lignina) que se indica en la figura 4.5. Esto hace que la combustión se extienda en el tiempo, lo que se refleja en la existencia de dos picos en los perfiles termogravimétricos. Para las otras dos temperaturas de reacción la tendencia es inversa, incrementándose el valor del índice de combustión cuando aumentan los tiempos de reacción de HTC.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, es posible relacionar los valores de energías de activación de cada muestra con los parámetros de combustión expuestos hasta ahora. En la figura 4.7 están representados los perfiles termogravimétricos calculados en atmósfera de aire para las tres temperaturas de reacción de los hidrochares junto con la biomasa de partida.

Para los hidrochares obtenidos a baja severidad, se observan dos picos de pérdida de masa diferentes, por lo que la energía de activación aparente se ha calculado para ambos estados. Como tan solo en los hidrochares de 220 °C se aprecia presencia de celulosa y hemicelulosa, estos presentan dos picos, que no aparecen en los otros casos. El primer pico se asocia a la combinación de la combustión de compuestos procedentes de la celulosa y la hemicelulosa, mientras que el segundo pico está asociado al contenido en lignina [44]. Está demostrado que tras el proceso de HTC, los primeros picos en los perfiles DTG son más pequeños debido a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa durante la reacción y a la formación de nuevos compuestos con más alta estabilidad térmica [13], lo que concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo.

Para los ensayos realizados a la temperatura de reacción de 220 °C (Figura 4.7 (a)), en el primer pico, la energía de activación disminuye su valor cuando el tiempo de reacción aumenta. Sin embargo, en la segunda etapa, el comportamiento es a la inversa, el valor de E aumenta con el tiempo de reacción. Comparando estas energías con la necesaria para la poda de olivo, los valores obtenidos para los hidrochares son mucho mayores (94 vs. 21 kJ/mol), lo que indica que este biocombustible es más estable térmicamente (ver tabla 4.3). En el caso de los hidrochares obtenidos a 250 °C solo existe un pico de combustión. Este se desplaza hacia temperaturas más elevadas debido a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa durante el proceso térmico de HTC, lo que hace que el valor de la E aquí representado se refiera sobre todo al contenido en lignina de la muestra. Como se puede ver en los perfiles de la figura 4.7 (b), el pico más elevado se da en el hidrochar obtenido tras 6 horas de reacción, coincidiendo por tanto con el máximo valor de E de este grupo (62.24 kJ/mol).

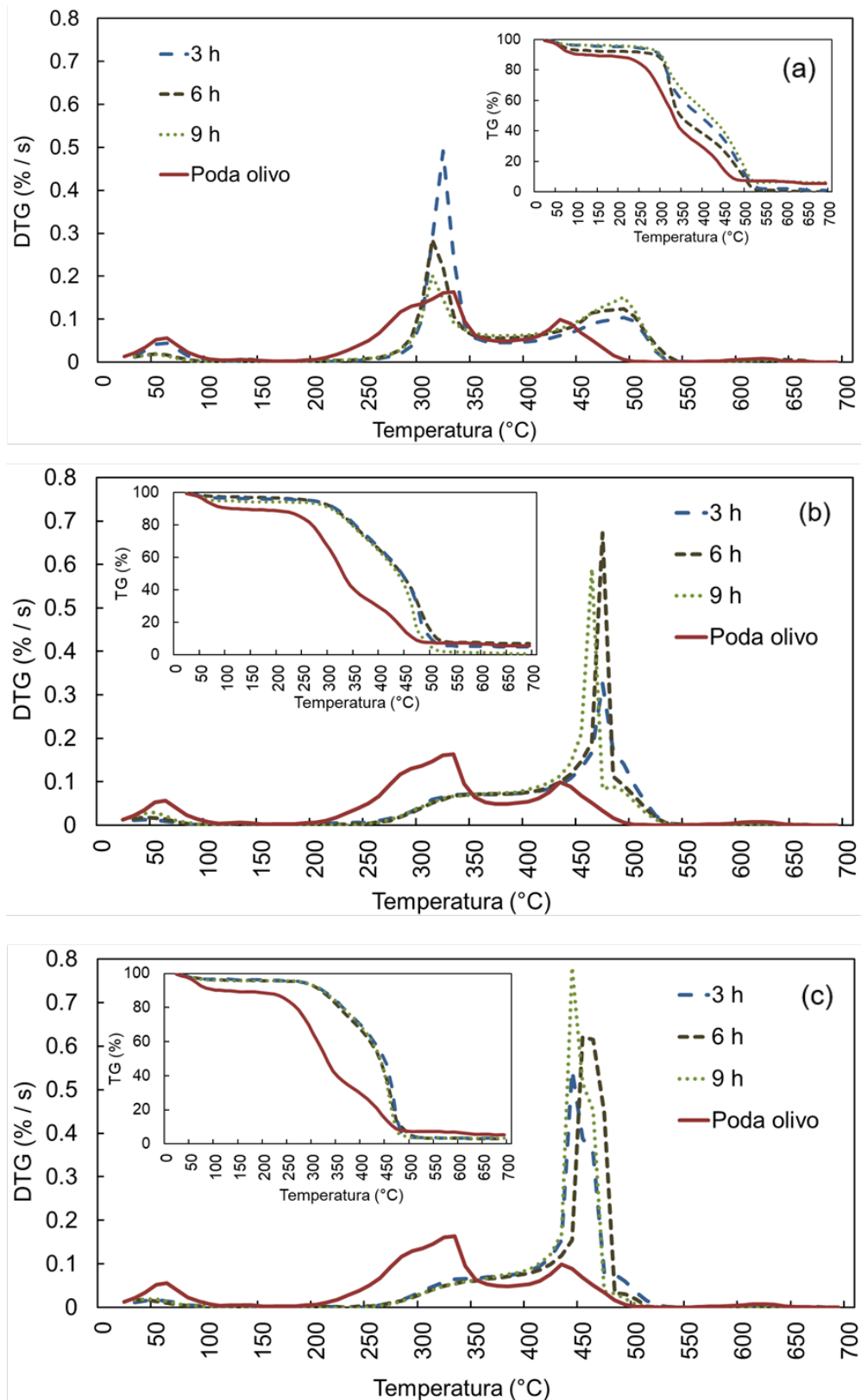


Figura 4.7. Perfiles DTG de combustión de las muestras a diferentes temperaturas de reacción: (a) 220 °C; (b) 250 °C; (c) 280 °C

Para el hidrochar obtenido a 3 horas de reacción el pico es el más pequeño, por lo que la energía de activación también será la más baja (49.81 kJ/mol). Para el grupo de hidrochares obtenidos a 280 °C (figura 4.7 (c)), la tendencia es parecida, con un valor máximo de 56.18 kJ/mol para el de 6 horas de reacción y un valor mínimo de 43.88 kJ/mol para el de 3 horas. También hay que destacar que cuando los picos se mueven hacia temperaturas más altas, las energías de activación necesarias también se hacen más altas. Valores similares se encontraron para hidrochares de madera de bambú y residuos de comida [45,46]. Reduciendo las temperaturas de reacción durante el HTC, es posible obtener valores de E durante la combustión de los hidrochares en un rango más bajo, entre 25 y 46 kJ/mol [47].

En los perfiles termogravimétricos de combustión (figura 4.7), entre las temperaturas de 200 y 350 °C, la muestra de poda de olivo presenta picos que se corresponden con las concentraciones de celulosa y hemicelulosa presentes, lo que se puede comprobar con otras biomasa similares [48]. En general, los perfiles de combustión de los hidrochares obtenidos a las temperaturas de reacción de 250 y de 280 °C (figura 4.7 (b) y (c)), exhiben un comportamiento parecido, mientras que para los hidrochares de 220 °C (figura 4.7 (a)), los perfiles de combustión se encuentran en transición entre la biomasa original y los hidrochares obtenidos a temperaturas superiores. Para el perfil de 220 °C de reacción, el pico localizado entre 220 y 350 °C se va reduciendo conforme aumenta el tiempo de reacción, consecuencia esta de la reducción en materia volátil. En cuanto al segundo pico, localizado entre 400 y 550 °C, este está asociado a la concentración en lignina de las muestras junto con el contenido en carbono fijo (tabla 4.2); por lo que, cuando el tiempo de reacción aumenta, también lo hace el contenido en carbono fijo y consiguientemente, la altura máxima de este pico es mayor [43,49].

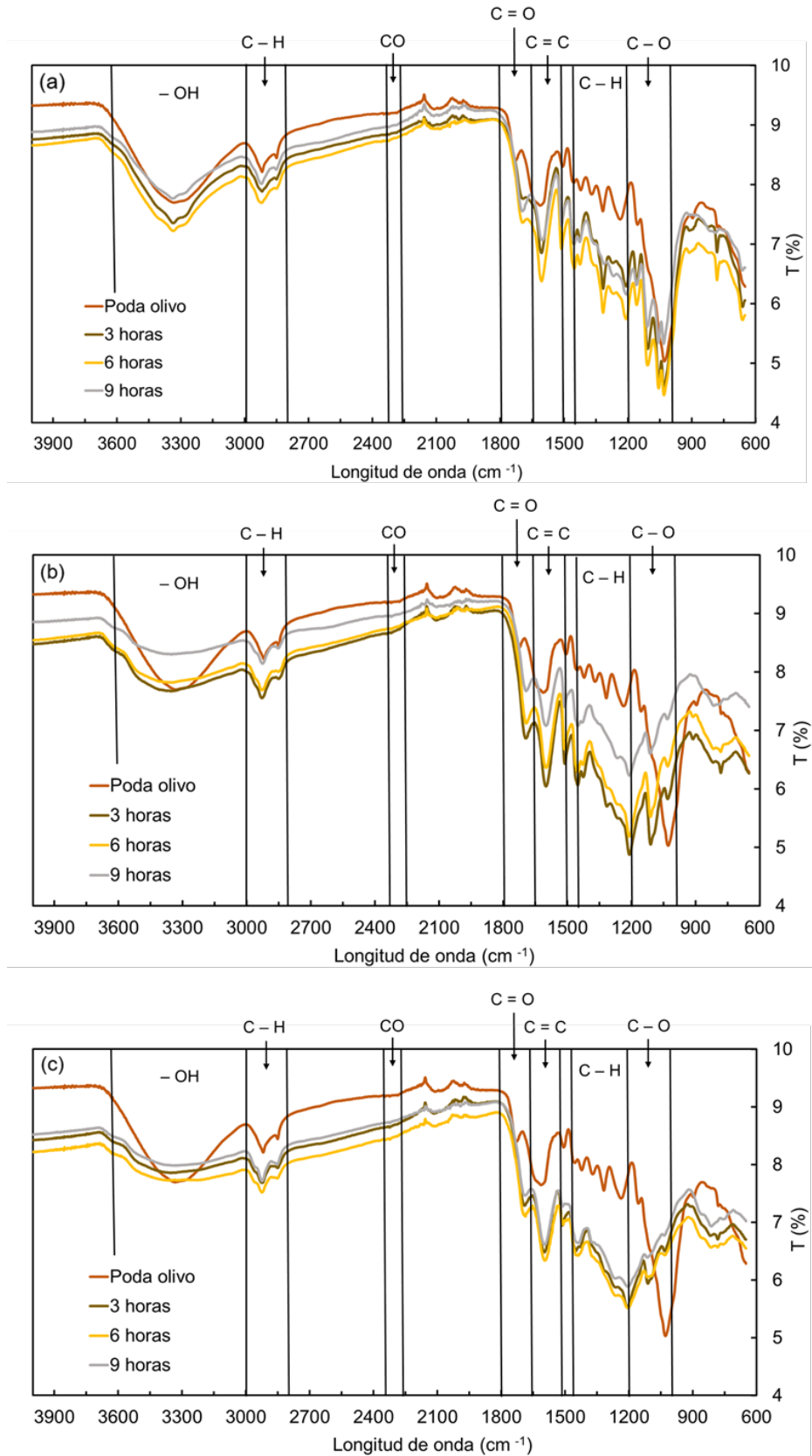
Para el perfil de la temperatura de reacción de 250 °C (figura 4.7 (b)), comparado con el de 220 °C, el primer pico relacionado con la combustión de la materia volátil se desplaza hacia temperaturas más elevadas comenzando en torno a 250 °C y las alturas de los picos son muy bajas y similares en los tres tiempos de reacción. Este comportamiento también está relacionado con la

concentración de celulosa de estos hidrocharres (figura 4.5), que en este caso es muy pequeña o insignificante. Este primer pico es parecido para los tres tiempos de reacción debido a la semejanza en el contenido de materia volátil, que se encuentra entre 48.9% (250\_3) y 45.5% (250\_9). Respecto al segundo pico, si lo comparamos con el perfil de combustión de los hidrocharres de 220 °C, la máxima pérdida de masa se produce a temperaturas más bajas, y las alturas de los picos son mucho mayores, lo que se puede explicar por el aumento en la concentración de carbono fijo, que se hace más significativa cuando se incrementa la severidad del HTC. Para el caso de los hidrocharres obtenidos a 280 °C (figura 4.7 (c)), la forma del perfil de combustión es muy parecida a la obtenida para 250 °C (figura 4.7 (b)), con el segundo pico de pérdida de masa apareciendo entre las mismas temperaturas y haciéndose más pequeño conforme aumenta el tiempo de reacción de HTC. En ambos casos, se aprecia un hombro tras la caída del segundo pico, lo que podría estar relacionado con la combustión de los productos residuales que quedan tras la combustión del hidrochar, los cuales necesitan de temperaturas más altas para ser liberados durante la combustión.

#### 4.3.6 Análisis FTIR

La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (ATR-FTIR) es un análisis llevado a cabo para evaluar los cambios en la estructura química de los hidrocharres producidos mediante HTC observando la evolución de los grupos funcionales en estos variando las condiciones de reacción. En la figura 4.8 están representados los diferentes espectros FTIR para cada muestra. De acuerdo con el trabajo realizado por Volpe et al. se pueden diferenciar regiones en estos espectros que se corresponden con las reacciones que tienen lugar durante el proceso de carbonización [50].

En la figura 4.8 (a) se puede ver el espectro FTIR de los hidrocharres producidos a 220 °C junto con la muestra de biomasa. Una forma más sencilla de analizar estos espectros es separarlos en zonas diferentes, por ello, a continuación, se indica a qué corresponde cada una de las zonas seleccionadas.



**Figura 4.8. Espectros FTIR para cada temperatura de reacción dependiendo del tiempo de reacción: (a) 220 °C; (b) 250 °C; (c) 280 °C**



La primera zona se localiza entre 3600 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y muestra la existencia de grupos de enlaces hidroxilo tanto libres como intermoleculares. Esto sugiere que las reacciones de deshidratación y descarboxilación llevadas a cabo durante el proceso de HTC vienen aquí indicadas por estas bandas de baja intensidad. Estas bandas corresponden a la vibración de los enlaces -OH, lo que es consistente con la evolución de los ratios O/C y H/C expuestos en el diagrama de Van Krevelen (figura 4.4). La sección entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con las vibraciones de estiramiento del enlace alifático C-H. Estos picos sugieren la presencia de estructuras alifáticas e hidroaromáticas en los grupos metilo, metileno y metino [50,51]. Las bandas alrededor de 2300-2350  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con las vibraciones de estiramiento del CO. La siguiente sección con picos entre 1800 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento de los ésteres, ácidos carboxílicos o aldehídos tanto de la celulosa como de la lignina. Estos enlaces están presentes en grupos funcionales de cetonas, aldehídos, quinonas, ésteres y ácidos carboxílicos.

Para los hidrochares obtenidos a la temperatura de reacción de 220 °C, la intensidad de la absorbancia de estos picos se debilita con el aumento de la temperatura y el tiempo de reacción y casi desaparece en condiciones más severas, lo que indica la promoción de las reacciones de descarboxilación [52]. La sección con picos entre 1650 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  muestra las vibraciones de los anillos aromáticos C=C que se encuentran comúnmente en la lignina, o alifáticos y/o compuestos aromáticos insaturados. Los espectros a temperaturas más altas indican más diferencias en comparación con la muestra original, lo que podría deberse al aumento de estructuras aromáticas tras el tratamiento HTC [53]. Los picos entre 1450 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de flexión del enlace C-H de carbonos alifáticos, metileno y grupos metilo, lo que indica la presencia de estructuras alifáticas conservadas durante HTC. Estas cadenas alifáticas de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  son típicas de la estructura básica de los materiales lignocelulósicos [51,53]. La zona de vibración de estiramiento C-O está representada entre 1200 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Esto está relacionado con la existencia de ésteres, fenoles y alcoholes alifáticos. Además, la debilidad de estos picos en los hidrochares indica que se producen reacciones de deshidratación y descarboxilación durante

el HTC. Es interesante destacar el pico que aparece alrededor de  $1160\text{ cm}^{-1}$ , característico de las vibraciones de COC. Este indica la disminución de celulosa y hemicelulosa en las muestras cuando las condiciones de reacción en HTC son más severas, lo que demuestra la descomposición de estos compuestos [40]. Para las otras temperaturas de reacción, las zonas son iguales lo único que varía es la intensidad.

#### **4.4 CONCLUSIONES**

En base a lo expuesto anteriormente, de estos resultados se puede concluir que el tratamiento térmico de carbonización hidrotermal es un proceso adecuado para la gestión de un residuo como puede ser la poda de olivo, ya que no es necesario un secado previo de la muestra, siendo además un buen método para la homogenización de diferentes biomásas.

El estudio de la producción de un hidrochar a partir de poda de olivo vía HTC bajo diferentes condiciones de reacción (tiempos y temperaturas diferentes) lleva a la conclusión de que cuanto menos severo es el tratamiento, menor conversión de carbono existe. Con un enfoque de uso como biocombustible, el contenido en carbono es muy importante, ya que hace que el poder calorífico de los hidrochares sea más elevado. Del mismo modo, la densificación energética del producto se incrementa conforme lo hace la severidad del tratamiento, lo que hace que los hidrochares sean más atractivos para su uso como combustibles.

Los resultados indican que, a mayores temperaturas de reacción y tiempos más largos, el poder calorífico de los hidrochares aumenta, alcanzando valores de casi  $30\text{ MJ/kg}$ , aunque este incremento se hace menos significativo una vez se superan los  $250\text{ °C}$  de temperatura de reacción. Los hidrochares producidos a una temperatura de reacción de  $250\text{ °C}$  presentan una cantidad mínima de celulosa y hemicelulosa debido a que se produce una hidrólisis completa de estos macrocomponentes, siendo por tanto la lignina el que presenta el porcentaje más elevado. Todos los hidrochares producidos a esta temperatura de reacción tienen propiedades muy parecidas a las que puede presentar un lignito o un carbón sub-bituminoso. Aunque el comportamiento

---

como combustible de los hidrochares es mejor para condiciones de reacción más severas, la mejora es más moderada cuando se superan los 250 °C.

Temperaturas de reacción más altas dan lugar a un rendimiento sólido del producto menor, por lo que superar los 250 °C no es necesario a la hora de obtener un biocombustible, puesto que la mejora en las propiedades del producto no se compensa con la cantidad de energía utilizada para su producción. Esto también puede servir para afirmar que tiempos de reacción superiores a 3 horas no son necesarios a la hora de obtener un biocombustible con buenas características.

#### 4.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zhao P, Shen Y, Ge S, Chen Z, Yoshikawa K. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Appl Energy* 2014;131:345–67. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.038>.
- [2] Karayıldırım T, Sinağ A, Kruse A. Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification. *Chem Eng Technol* 2008;31:1561–8. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800278>.
- [3] Khan TA, Saud AS, Jamari SS, Rahim MHA, Park JW, Kim HJ. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy* 2019;130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.
- [4] Gallifuoco A, Taglieri L, Papa AA. Hydrothermal carbonization of waste biomass to fuel: A novel technique for analyzing experimental data. *Renew Energy* 2020;149:1254–60. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.121>.
- [5] Monedero E, Lapuerta M, Pazo A, Díaz-Robles LA, Pino-Cortés E, Campos V, et al. Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. *Biomass and Bioenergy* 2019;130:105387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105387>.
- [6] Reza MT, Uddin MH, Lynam JG, Hoekman SK, Coronella CJ. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Convers Biorefinery* 2014;4:311–21. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0115-9>.
- [7] Oliver-Tomas B, Hitzl M, Owsianiak M, Renz M. Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste. *Resour Conserv Recycl* 2019;147:111–8. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.04.023>.
- [8] He C, Giannis A, Wang J-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid

- fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 2013;111:257–66.  
<https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.04.084>.
- [9] Park KY, Lee K, Kim D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. *Bioresour Technol* 2018;258:119–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.003>.
- [10] Pérez A, Martín-Lara MA, Gálvez-Pérez A, Calero M, Ronda A. Kinetic analysis of pyrolysis and combustion of the olive tree pruning by chemical fractionation. *Bioresour Technol* 2018;249:557–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.045>.
- [11] Martín-Lara MA, Ronda A, Zamora MC, Calero M. Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. *Fuel* 2017;202:109–17. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.007>.
- [12] Jayaraman K, Kok MV, Gokalp I. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends. *Renew Energy* 2017;101:293–300.  
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2016.08.072>.
- [13] Shafie SA, Al-attab KA, Zainal ZA. Effect of hydrothermal and vapothermal carbonization of wet biomass waste on bound moisture removal and combustion characteristics. *Appl Therm Eng* 2018;139:187–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.02.073>.
- [14] Feng S, Wei R, Leitch M, Xu CC. Comparative study on lignocellulose liquefaction in water, ethanol, and water/ethanol mixture: Roles of ethanol and water. *Energy* 2018;155:234–41.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.05.023>.
- [15] Lin L, Yan R, Liu Y, Jiang W. In-depth investigation of enzymatic hydrolysis of biomass wastes based on three major components: Cellulose, hemicellulose and lignin. *Bioresour Technol* 2010;101:8217–23.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.05.084>.

- [16] Updegraff DM. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Anal Biochem* 1969;32:420–4. [https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(69\)80009-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(69)80009-6).
- [17] McCluer RH. Methods in carbohydrate chemistry. Volume 3, Cellulose (Whistler, Roy L.; Wolfrom, M. L.; ed.s). *J Chem Educ* 1964;41:352. <https://doi.org/10.1021/ed041p352.3>.
- [18] McCluer RH. Methods in carbohydrate chemistry. Volume 1, analysis and preparation of sugars (Whistler, Roy L.; Wolfrom, M. L.; ed.s). *J Chem Educ* 1963;40:A394. <https://doi.org/10.1021/ed040pA394>.
- [19] Dence CW. The Determination of Lignin. *Methods Lignin Chem.*, Springer, Berlin, Heidelberg; 1992, p. 33–61. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_3).
- [20] Rebaque D, Martínez-Rubio R, Fornalé S, García-Angulo P, Alonso-Simón A, Álvarez JM, et al. Characterization of structural cell wall polysaccharides in cattail (*Typha latifolia*): Evaluation as potential biofuel feedstock. *Carbohydr Polym* 2017;175:679–88. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.08.021>.
- [21] López R, Fernández C, Cara J, Martínez O, Sánchez ME. Differences between combustion and oxy-combustion of corn and corn-rape blend using thermogravimetric analysis. *Fuel Process Technol* 2014;128:376–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.036>.
- [22] González-Arias J, Gil MV, Fernández RÁ, Martínez EJ, Fernández C, Papaharalabos G, et al. Integrating anaerobic digestion and pyrolysis for treating digestates derived from sewage sludge and fat wastes. *Environ Sci Pollut Res* 2020:1–12. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09461-1>.
- [23] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Li C, Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;90:223–47.

- <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.03.071>.
- [24] Elliott DC, Biller P, Ross AB, Schmidt AJ, Jones SB. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresour Technol* 2015;178:147–56. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.09.132>.
- [25] Parshetti GK, Kent Hoekman S, Balasubramanian R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresour Technol* 2013;135:683–9. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.09.042>.
- [26] Wu Q, Yu S, Hao N, Wells T, Meng X, Li M, et al. Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine. *Bioresour Technol* 2017;244:78–83. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.138>.
- [27] Volpe M, Fiori L. From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *J Anal Appl Pyrolysis* 2017;124:63–72. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.02.022>.
- [28] Gallifuoco A, Taglieri L, Scimia F, Papa AA, Di Giacomo G. Hydrothermal carbonization of Biomass: New experimental procedures for improving the industrial Processes. *Bioresour Technol* 2017;244:160–5. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.07.114>.
- [29] Becker R, Dorgerloh U, Paulke E, Mumme J, Nehls I. Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chem Eng Technol* 2014;37:511–8. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300401>.
- [30] D. Basso, D. Castello, M. Baratieri, L. Fiori. Hydrothermal carbonization of waste biomass: progress report and prospects. *Conf Eur Biomass* 2013.
- [31] Toufiq Reza M, Freitas A, Yang X, Hiibel S, Lin H, Coronella CJ. Hydrothermal carbonization (HTC) of cow manure: Carbon and nitrogen distributions in HTC products. *Environ Prog Sustain Energy* 2016;35:1002–

11. <https://doi.org/10.1002/ep.12312>.
- [32] De la Rubia MA, Villamil JA, Rodriguez JJ, Borja R, Mohedano AF. Mesophilic anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with the liquid fraction from hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Waste Manag* 2018;76:315–22. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.046>.
- [33] Pauline AL, Joseph K. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters. *Fuel* 2020;279:118472. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118472>.
- [34] Liu F, Yu R, Ji X, Guo M. Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behavior. *Bioresour Technol* 2018;263:508–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.019>.
- [35] González-Vázquez MP, García R, Gil M V., Pevida C, Rubiera F. Unconventional biomass fuels for steam gasification: Kinetic analysis and effect of ash composition on reactivity. *Energy* 2018;155:426–37. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.188>.
- [36] Danso-Boateng E, Holdich RG, Shama G, Wheatley AD, Sohail M, Martin SJ. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Appl Energy* 2013;111:351–7. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.090>.
- [37] Ozyuguran A, Akturk A, Yaman S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. *Fuel* 2018;214:640–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.082>.
- [38] Liu Z, Quek A, Kent Hoekman S, Balasubramanian R. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 2013;103:943–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>.
- [39] Pala M, Kantarli IC, Buyukisik HB, Yanik J. Hydrothermal carbonization and



- torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresour Technol* 2014;161:255–62. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.03.052>.
- [40] Kim D, Lee K, Park KY. Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. *J Ind Eng Chem* 2016;42:95–100. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2016.07.037>.
- [41] Carrier M, Loppinet-Serani A, Denux D, Lasnier J-M, Ham-Pichavant F, Cansell F, et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:298–307. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2010.08.067>.
- [42] Michael Jerry Antal J, Allen SG, Dai X, Shimizu B, Man S. Tam A, Grønli M. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:4024–31. <https://doi.org/10.1021/IE000511U>.
- [43] Chen X, Ma X, Peng X, Lin Y, Yao Z. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. *Bioresour Technol* 2018;249:900–7. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.10.096>.
- [44] Liu Z, Balasubramanian R. Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass for Energy Generation. *Procedia Environ Sci* 2012;16:159–66. <https://doi.org/10.1016/J.PROENV.2012.10.022>.
- [45] Yang W, Wang H, Zhang M, Zhu J, Zhou J, Wu S. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresour Technol* 2016;205:199–204. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.01.068>.
- [46] Saqib NU, Baroutian S, Sarmah AK. Physicochemical, structural and combustion characterization of food waste hydrochar obtained by hydrothermal carbonization. *Bioresour Technol* 2018;266:357–63. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.112>.
- [47] Sharma HB, Panigrahi S, Dubey BK. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: Study on combustion kinetic, energy

- properties, grindability and flowability of hydrochar. *Waste Manag* 2019;91:108–19. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.056>.
- [48] Álvarez A, Pizarro C, García R, Bueno JL, Lavín AG. Determination of kinetic parameters for biomass combustion. *Bioresour Technol* 2016;216:36–43. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.05.039>.
- [49] Cai J, Li B, Chen C, Wang J, Zhao M, Zhang K. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresour Technol* 2016;220:305–11. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.08.098>.
- [50] Volpe M, Wüst D, Merzari F, Lucian M, Andreottola G, Kruse A, et al. One stage olive mill waste streams valorisation via hydrothermal carbonisation. *Waste Manag* 2018;80:224–34. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.09.021>.
- [51] Elaigwu SE, Greenway GM. Microwave-assisted and conventional hydrothermal carbonization of lignocellulosic waste material: Comparison of the chemical and structural properties of the hydrochars. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016;118:1–8. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2015.12.013>.
- [52] Kalderis D, Kotti MS, Méndez A, Gascó G. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth* 2014;5:477–83. <https://doi.org/10.5194/se-5-477-2014>.
- [53] Lopez-Velazquez MA, Santes V, Balmaseda J, Torres-Garcia E. Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;99:170–7. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2012.09.016>.

# 5. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE COMPOST FUERA DE ESPECIFICACIONES MEDIANTE CO-HTC CON PODA DE OLIVO

---



## Termogravimetría:

- TG – DTG
- Índices de combustión

## Parámetros de reacción

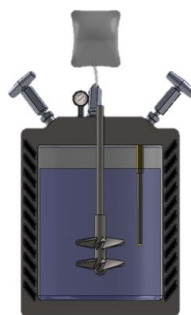
250 °C – 3 h

## Caracterización:

- Análisis inmediato
- Análisis elemental
- PCS

## Métodos cinéticos:

- OFW
- Vyazovkin
- Friedman



## Rendimiento:

- Másico
- Energético
- EDR



## 5.1 INTRODUCCIÓN

Debido al crecimiento de la población a nivel global, la cantidad de residuos sólidos urbanos también está aumentando. Se espera que para el año 2030, la cantidad de residuos generados a nivel global sea de 2.59 billones de toneladas, y para el 2050 este valor ascienda a 3.40 billones de toneladas [1]. De todos estos residuos, se estima que aproximadamente el 50% sean biodegradables [2]. Esto hace que sea necesario plantear nuevas alternativas al tratamiento que actualmente se utiliza para dichos residuos.

En este momento, la tendencia es clara en el orden que se indica a continuación: reducir, reutilizar, reciclar, recuperar y tratar los residuos, y si nada más es posible, acumular lo restante [3]. La incineración o la quema al aire libre de residuos implica elevados costes de operación, además de presentar desventajas como la emisión de contaminantes gaseosos y partículas, junto con una gran generación de cenizas [4].

La transformación orgánica para obtener compost presenta varios beneficios entre los que destaca la reducción de la cantidad de residuos vertidos, contribuyendo a reducir el volumen de los vertederos de materia biodegradable destruyendo también los organismos patógenos presentes [5,6]. Sin embargo, no es muy común encontrar una planta de tratamiento de residuos con un sistema de recogida y separación adecuado. Estas plantas suelen tener diferentes etapas en la cadena de clasificación de residuos, incluyendo una primera separación para reciclaje, y dos líneas de tratamiento primario (túneles de fermentación aerobia y maduración junto con equipos de biometanización o fermentación anaerobia). El producto de la estabilización aerobia es lo que conocemos como compost.

Debido a la pobre separación alcanzada en la primera etapa de tratamiento de los residuos sólidos urbanos, en determinados casos este compost no cumple las especificaciones necesarias para ser considerado como enmienda agrícola. En España se deben cumplir una serie de requisitos para poder usar compost de RSU para este fin. Entre estos requisitos legales destacan: (1) contenido en materia orgánica >35%; (2) contenido máximo de

humedad <40%; (3) relación C/N<20; (4) contenido en piedras de tamaño superior a 5mm <2%; y (5) el contenido en materia inerte como vidrios, metales o plásticos con un tamaño superior a 2mm <1.5% del total de la muestra [7]. Estos sólidos bioestabilizados que no cumplen con estos requisitos se consideran compost fuera de especificaciones (OSC por sus siglas en inglés) según el catálogo europeo de residuos (EWC 19.05.03) [8]. Este compost consiste en una mezcla heterogénea de diferentes materiales tanto orgánicos como inorgánicos que actualmente se acumulan en vertederos o se incineran de manera controlada [5,9]. Por la gran cantidad de materia incombustible que presenta en su composición esto genera grandes costes asociados.

Viendo la dificultad de tratamiento de este tipo de residuo, así como su composición y su elevado grado de humedad, se plantea su gestión mediante carbonización hidrotérmica (HTC) de manera que se pueda obtener un producto homogéneo y pueda convertirse en un potencial biocombustible. Sin embargo, debido a la gran cantidad de material inerte que presenta, se hace necesario mezclarlo con otro material, mejorando así la recuperación de energía del producto.

Como se vio en el capítulo anterior, un residuo lignocelulósico como la poda de olivo presenta una conversión muy buena mediante HTC, obteniendo un producto rico en carbono con potencialidad de usarse como biocombustible. Es por lo que en este capítulo se ha estudiado la valorización energética del compost fuera de especificaciones mediante su mezcla con poda de olivo y su posterior tratamiento térmico mediante co-carbonización (co-HTC). De este modo se puede mejorar la eficiencia energética de los productos, y reducir su contenido final en cenizas, haciendo que aumente la concentración de carbono fijo lo que lleva a una mejora en el contenido energético. Para evaluar los posibles efectos sinérgicos entre ambos productos cuando se mezclan, y poder seleccionar las proporciones óptimas de los componentes en la mezcla, se realizan análisis termogravimétricos y cinéticos. Esto permite evaluar el comportamiento térmico de los carbonizados obtenidos, durante los procesos de combustión. La valorización energética de este residuo problemático (OSC) junto con otro lignocelulósico (poda de olivo) es un complemento que

proporciona valor añadido a la gestión de un residuo que actualmente no tiene otra utilidad.

## 5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.2.1 Materiales y preparación de las muestras

El compost fuera de especificaciones (OSC) se recoge del centro de tratamiento de residuos sólidos (CTR) ubicado en San Román de la Vega (León, España). Para evitar el crecimiento de microorganismos las muestras se secan en estufa a 105 °C durante 24 horas. Tras esta etapa, de manera manual se separan vidrios, plásticos, piedras y demás material inerte que se puede apreciar a simple vista por su gran tamaño. Posteriormente, para obtener una muestra representativa, el OSC se tritura con un molino de corte modelo *SM100* de la marca *Resch*, hasta obtener un tamaño de partícula medio entre 15 y 45 mm. Posteriormente, para homogeneizar la muestra, se utiliza un divisor de muestras rotativo modelo *Laborette 27*, alimentado por un elemento vibrador modelo *Laborette 24*, ambos de la marca *Fritsch*.

Por otro lado, la poda de olivo (OP) es proporcionada por la empresa Castillo de Canena ubicada en Linares (Jaén, España), como se comentó en el capítulo anterior. El tamaño de muestra recibida se encuentra entre 10 y 80 mm. Para realizar los experimentos las muestras se muelen hasta obtener un tamaño medio entre 15 y 45 mm.

Para realizar el análisis termogravimétrico, tanto el compost como la poda necesitan alcanzar un tamaño por debajo de 0.25 mm para asegurar representatividad y evitar limitaciones de transferencia de masa o calor. Para conseguir esto, se utiliza un molino de bolas modelo *MM200* marca *Resch*, durante 3 minutos a 30 Hz.

Para identificar las muestras y facilitar la visualización de este capítulo, las muestras y sus mezclas se nombran siguiendo la nomenclatura recogida en la tabla 5.1. Se opta por seleccionar mezclas de OP y OSC al 25, 50 y 75% en peso. Estas muestras se analizan y posteriormente se tratan conjuntamente en HTC.

**Tabla 5.1. Identificación de las muestras y sus mezclas**

<b>Nomenclatura</b>	<b>Muestra</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Muestra</b>
OP	Poda de olivo	H-OP	Hidrochar de OP
OSC	Compost fuera de especificaciones	H-OSC	Hidrochar de OSC
C-OP25	75% OSC + 25% OP	HC-OP25	Hidrochar de C-OP25
C-OP50	50% OSC + 50% OP	HC-OP50	Hidrochar de C-OP50
C-OP75	25% OSC + 75% OP	HC-OP75	Hidrochar de C-OP75

### 5.2.2 Procedimiento experimental

Los ensayos de HTC se llevan a cabo siguiendo la metodología expuesta en el capítulo anterior, pero en este caso solo se selecciona la temperatura de reacción de 250 °C y el tiempo de reacción de 3 horas de acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente.

### 5.2.3 Parámetros de rendimiento

Para comparar los hidrochares en términos de calidad de carbonización se tienen en cuenta los mismos parámetros que consideramos en el capítulo 4. Se utilizaron los rendimientos máxicos (MY%), el ratio de densificación energética (EDR), y combinando ambos, el rendimiento energético (EY%).

### 5.2.4 Análisis químico y termogravimétrico

El análisis químico de las muestras de OSC fue realizado por la empresa Eurofins (acreditada a tal efecto por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC)). La humedad se determinó gravimétricamente a 105 °C; la materia orgánica (MO) por gravimetría/C5110115; el pH por potenciometría/C5110114; y la conductividad eléctrica (CE) por conductimetría/C5110229. El análisis elemental se realizó mediante espectrometría ICP-OES/C5110228. La metodología seguida para el análisis químico que comprende el análisis



inmediato, elemental y de poder calorífico de la poda de olivo se presentó en el capítulo anterior.

Ambas muestras, OP y OSC, se analizan térmicamente en termobalanza de acuerdo con lo expuesto en el capítulo 4. Tanto la pérdida de masa (TG) como la velocidad de pérdida de masa (DTG) se registran continuamente a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y 100 mL/min de flujo de aire para calcular los diferentes parámetros de combustión. El análisis inmediato también se realiza en termobalanza utilizando el procedimiento propuesto por Mayoral et al. con algunas modificaciones [10]. Para la medición de la humedad, la muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 105 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y se mantiene en estado isotérmico durante 5 minutos. Posteriormente, se calienta a la misma velocidad de calentamiento hasta 900 °C y se mantiene durante 20 minutos para obtener el contenido de materia volátil. En este punto, el flujo de nitrógeno se cambia a flujo de aire y se mantiene durante 5 minutos para conocer el contenido de carbono fijo y cenizas. Cada ensayo se realiza en un crisol que contiene aproximadamente  $6 \pm 0.5$  mg de muestra. Tanto el flujo de nitrógeno como el de aire se fijan a un flujo de 100 mL/min. La temperatura, la pérdida de masa y la velocidad de pérdida de masa se registran en el software *Universal Analysis 2000*. Esto permite obtener las curvas características de cada muestra. Todos los experimentos se realizan por duplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados y minimizar los errores experimentales.

El análisis elemental se realiza como se ha indicado en el capítulo 4. El valor del poder calorífico superior (PCS) se calcula mediante la ecuación 5.1 utilizando la información obtenida de los análisis elemental e inmediato.

$$\text{PCS} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}\right) \quad (5.1)$$

Donde C, H, S, O, N y A son los contenidos de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas de las muestras, respectivamente, expresados en base seca.

### 5.2.5 Determinación de los índices de combustión y estudio cinético

La metodología seguida para la determinación de los índices de combustión, así como el estudio cinético se recoge en el apéndice 1. Tal como se expone en este apéndice, utilizando los datos termogravimétricos se calculan las temperaturas de ignición y de burnout. A partir de estas temperaturas se obtienen los índices de ignición ( $D_i$ ) y combustión ( $C_i$ ) siguiendo las ecuaciones 5.2 y 5.3, respectivamente:

$$D_i = \frac{DTG_{\max}}{t_i \cdot t_p} \quad (5.2)$$

$$C_i = \frac{DTG_{\max} \cdot DTG_{\text{med}}}{T_i^2 T_b} \quad (5.3)$$

donde  $DTG_{\max}$  es la máxima velocidad de pérdida de masa;  $DTG_{\text{med}}$  es la velocidad media de pérdida de masa tomando como dato inicial y final el 1% de la  $DTG_{\max}$ ;  $T_i$  y  $T_b$  son las temperaturas de ignición y burnout (fin de combustión), respectivamente; y  $t_i$  y  $t_p$  son los tiempos a los que se produce la temperatura de ignición y la  $DTG_{\max}$ , respectivamente.

La cinética de combustión puede obtenerse mediante dos enfoques matemáticos principales: métodos sin modelo, también denominados métodos iso-conversionales, y métodos basados en modelos. La cinética sin modelo permite calcular parámetros cinéticos sin suposiciones de modelado y puede reducir las limitaciones de transferencia de masa mediante el uso de diferentes velocidades de calentamiento que permiten la estimación de  $E_a$  en función del grado de conversión ( $\alpha$ ) definido en la ecuación 5.4:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (5.4)$$

donde  $m_0$  es la masa inicial de la muestra,  $m_t$  es la masa a un tiempo determinado y  $m_\infty$  es la masa final de la muestra. La dependencia de una reacción heterogénea en estado sólido con la temperatura se expresa mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 5.5):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha) \quad (5.5)$$

donde A es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación aparente, R la constante universal de los gases, t el tiempo de reacción y  $\alpha$  el grado de conversión.

Con respecto a los datos dinámicos obtenidos a una velocidad de calentamiento constante ( $\beta=dT/dt$ ), la ecuación de Arrhenius se puede transformar en la ecuación 5.6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} Ae^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha) \quad (5.6)$$

Integrando se obtiene la ecuación 5.7:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad (5.7)$$

donde  $g(\alpha)$  es la función integral de conversión. En este trabajo, una vez calculadas las temperaturas correspondientes a los valores fijos de  $\alpha$  (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7) a las diferentes velocidades de calentamiento, la energía de activación aparente se determina mediante tres métodos iso-conversionales diferentes.

Primero mediante el método iso-conversional no isotérmico Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [11,12] utilizando la aproximación  $p(\alpha)$  de Doyle [13]:

$$\ln(\beta) = \ln \left[ \frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (5.8)$$

La energía de activación aparente se puede estimar a partir de la pendiente de las líneas rectas obtenidas representando  $\ln(\beta)$  frente a  $1/T$  a los diferentes grados de conversión.

Por otro lado, se utiliza el método iso-conversional de Vyazovkin [14]. En este caso,  $E/2RT \gg 1$ , la integral de la temperatura se puede aproximar mediante la siguiente ecuación:

$$\int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (5.9)$$

Sustituyendo la integral de la temperatura y tomando el logaritmo se obtiene:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[ \frac{RA}{Eg(\alpha)} \right] - \frac{E}{RT} \quad (5.10)$$

En este caso, la energía de activación aparente puede estimarse a partir de la pendiente  $(-E/R)$  de las líneas rectas obtenidas representando  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1/T$  para cada valor de  $\alpha$ .

Por último, el método iso-conversional de Friedman proporciona los valores de  $E_a$  representando los valores de  $\ln(d\alpha/dT)$  frente a  $1/T$  de acuerdo con la siguiente ecuación [15]:

$$\ln \left[ \beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha \right] = \ln[A_\alpha \cdot f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (5.11)$$

Dado que la descomposición térmica es un proceso complicado que involucra muchos componentes complejos y reacciones consecutivas y/o paralelas, los métodos no basados en un modelo son adecuados para evaluar la energía de activación aparente [16].

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los siguientes apartados se exponen los resultados obtenidos de los diferentes análisis realizados.

#### 5.3.1 Rendimientos

Los valores obtenidos para los parámetros de rendimiento sólido, ratio de densificación y rendimiento energéticos para los diferentes hidrochares, se indican en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros de rendimiento de los hidrochares obtenidos

<b>Muestra</b>	<b>MY (%)</b>	<b>EDR</b>	<b>EY (%)</b>
H-OSC	53.36	0.85	45.36
HC-OP25	44.70	0.90	40.23
HC-OP50	38.88	1.19	46.27
HC-OP75	36.36	1.54	56.00
H-OP	24.44	1.48	36.17

En la tabla 5.2 se puede ver cómo el valor de rendimiento sólido para la muestra de compost es superior al obtenido para la poda. Este hecho no significa que el HTC sea más efectivo para este material. Esto es debido a la elevada proporción de material inerte que permanece en la fracción sólida de H-OSC tras el tratamiento térmico. Por el contrario, el rendimiento energético del hidrochar de OSC no es el más alto de todos los hidrochares, por lo que utilizar el ratio de densificación energética podría resultar un parámetro más adecuado para valorar el incremento energético de las muestras. Este parámetro evalúa la mejora de PCS del producto respecto a la muestra inicial. Como se ve en la tabla 5.2, el hidrochar con la proporción de OP más elevada (HC-OP75) presenta el valor de EDR más alto (1.54). Esto significa que el poder calorífico de este hidrochar es 1.54 veces más elevado que su correspondiente mezcla antes de ser tratada. También es cierto que este valor de EDR es muy cercano al del hidrochar de la poda sola. Si se comparan estos valores para todas las muestras tratadas, se puede concluir que este parámetro sigue una tendencia creciente cuando se aumenta el contenido de OP en las mezclas, siendo superior a 1 del hidrochar HC-OP50 en adelante. Este hecho supone que los poderes caloríficos de los hidrochares con un 50, un 75 y un 100% de OP son superiores a sus correspondientes muestras sin tratar.

Cuando se analiza el patrón del rendimiento energético, se ve que el MY tiene más influencia que el EDR en este comportamiento. Por este motivo, el valor para el H-OSC es superior que para el H-OP. Al igual que pasaba con el

EDR, el EY aumenta con el contenido en OP de las mezclas, obteniéndose el máximo valor (56% EY) para la mezcla con menor proporción de OSC (HC-OP75). Este valor indica que el hidrochar de esta mezcla contiene hasta el 56% de la energía que pertenece a la mezcla inicial.

### 5.3.2 Caracterización química de las muestras y sus mezclas

En la tabla 5.3 se indican algunos parámetros químicos del OSC. Para obtener un valor representativo, el análisis se realizó por triplicado en un rango de tiempo de 3 meses. En esta tabla se indica el valor medio de estas tres medidas.

**Tabla 5.3. Valores medios de los parámetros químicos de las tres medidas para OSC**

	Humedad (%)	31.3
	pH	7.19
	CE (dS/m)	7.28
% <sup>a</sup>	Materia orgánica	51.23
	Nitrógeno	2.11
	Fósforo	0.40
	Potasio	1.10
	Calcio	4.86
	Magnesio	1.06
	Hierro	1.56
mg/kg <sup>a</sup>	Cadmio	0.28
	Cobre	99.33
	Cromo	39.67
	Mercurio	0.41
	Níquel	39.97
	Plomo	41.67
	Zinc	226.00
	Relación C/N	15.27

<sup>a</sup> base seca

Basándose en estos datos, es importante destacar que el contenido en humedad es de aproximadamente el 31.3%, esto hace que este residuo sea

interesante para ser tratado mediante HTC, ya que en este caso no es necesario un paso de secado previo que sí sería imprescindible para otros tratamientos térmicos convencionales, lo que supone un ahorro energético y económico. Un contenido en materia orgánica del 50% permite hacer una primera estimación del rendimiento energético de las muestras, ya que este valor junto con la humedad indica que el contenido en material inerte es elevado y tras el tratamiento de HTC, este material incombustible se concentrará incluso más, reduciendo en gran medida el contenido energético del producto carbonizado. A pesar de que los contenidos en nitrógeno, fósforo y potasio indicados en la tabla 5.3 son adecuados para usar este producto en aplicaciones agrícolas por la recuperación de nutrientes [17], la presencia de metales pesados también es importante para hacerlo no adecuado para este uso. En este sentido, el tratamiento de HTC tiene un efecto positivo relacionado con la inmovilización de metales pesados [18]. Es más, se ha probado que, la co-HTC de residuos con elevada concentración de metales pesados como puede ser el OSC, con una biomasa lignocelulósica como puede ser la poda de olivo permite reducir la biodisponibilidad, el riesgo y la toxicidad de estos metales pesados [19]. Sin embargo, en este capítulo nos centraremos en la conversión térmica de estas muestras para la obtención de un hidrochar que sea utilizado para propósitos energéticos.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados correspondientes al análisis inmediato de las muestras antes y después de la carbonización hidrotermal. Uno de los puntos interesantes de utilizar una biomasa como la poda de olivo es su bajo contenido en cenizas (<2%), lo que favorece el proceso de combustión en las calderas industriales ya que previene problemas de fouling y slagging [20]. Tal como se ve en la tabla 5.4, cuando el contenido de compost en la mezcla disminuye, el contenido en cenizas también lo hace, mientras que la materia volátil aumenta. El máximo valor de MV registrado para las mezclas es 82% y corresponde a la mezcla con la mayor proporción de poda de olivo (C-OP75). En la comparativa de los resultados correspondientes al carbono fijo, aunque las diferencias entre OSC y OP no son muy elevadas (8.21% frente 12.44%, respectivamente) y las mezclas presentan valores muy similares antes

de ser tratadas, una vez se han sometido a HTC, este comportamiento tiene un cambio importante (7.04% frente a 47.07%) ya que tras el tratamiento el hidrochar cambia su estructura y composición [21]. En esta comparación se ve cómo aumenta el contenido en cenizas ya que la base de referencia se reduce. Esto es debido a las reacciones que tienen lugar de hidrólisis, descarboxilación, condensación, polimerización y aromatización, ya que parte de los productos de estas reacciones se disuelven en el agua de proceso mientras otra parte permanece en el material carbonizado [22].

**Tabla 5.4. Análisis inmediato de las muestras antes y después del tratamiento térmico**

<b>Muestra</b>	<b>Humedad</b>	<b>MV <sup>a</sup></b>	<b>CF <sup>a,b</sup></b>	<b>Cenizas <sup>a</sup></b>
OSC	4.13	56.52	8.21	35.27
C-OP25	5.44	65.58	8.68	25.74
C-OP50	6.21	71.18	9.76	19.06
C-OP75	8.28	82.39	9.77	7.84
OP	6.95	85.67	12.44	1.89
H-OSC	1.57	39.78	7.04	53.18
HC-OP25	1.15	40.88	14.09	45.03
HC-OP50	1.49	50.34	25.47	24.19
HC-OP75	1.51	50.18	30.84	18.98
H-OP	2.96	50.72	47.07	2.21

<sup>a</sup> base seca, <sup>b</sup> por diferencia

Con estos datos se puede hacer una comparativa más extendida. En este caso, tras el HTC la muestra de compost reduce tanto su contenido en MV como en CF, con el consecuente incremento en cenizas. Esto se puede explicar por la composición inicial de la muestra, que contiene una gran cantidad de material inerte que permanece sin reaccionar en el hidrochar. Por el contrario, la muestra de poda de olivo sigue el comportamiento esperado tras el HTC, caracterizado por una importante reducción en el contenido en MV (85.67% frente a 50.72%) y un importante aumento en el contenido en CF (12.44% frente a 47.07%). La reducción del contenido en MV está causada por



las reacciones químicas de deshidratación y descarboxilación, lo que a su vez hacen que aumente el porcentaje en CF [23].

Si se compara el comportamiento que siguen las mezclas, se puede ver una tendencia entre H-OSC y H-OP, tal como se esperaba. En este sentido, considerando los resultados de análisis inmediato, se ve una importante mejora en las mezclas con una proporción mayor de OP (desde el hidrochar HC-OP50 en adelante). Esta tendencia especial indica que al aumentar el contenido de OP en las mezclas, los resultados del análisis inmediato se acercan más a los que se pueden obtener para un combustible como un carbón mineral, pero con la característica mejorada del menor contenido en cenizas [24].

Otro de los análisis más característicos de un combustible es el análisis elemental, para evaluar su composición. Los resultados obtenidos para este análisis tanto de las muestras originales como de los hidrochares obtenidos, se muestran en la figura 5.1. En esta figura también se ha representado el poder calorífico de las muestras calculado a partir del análisis elemental.

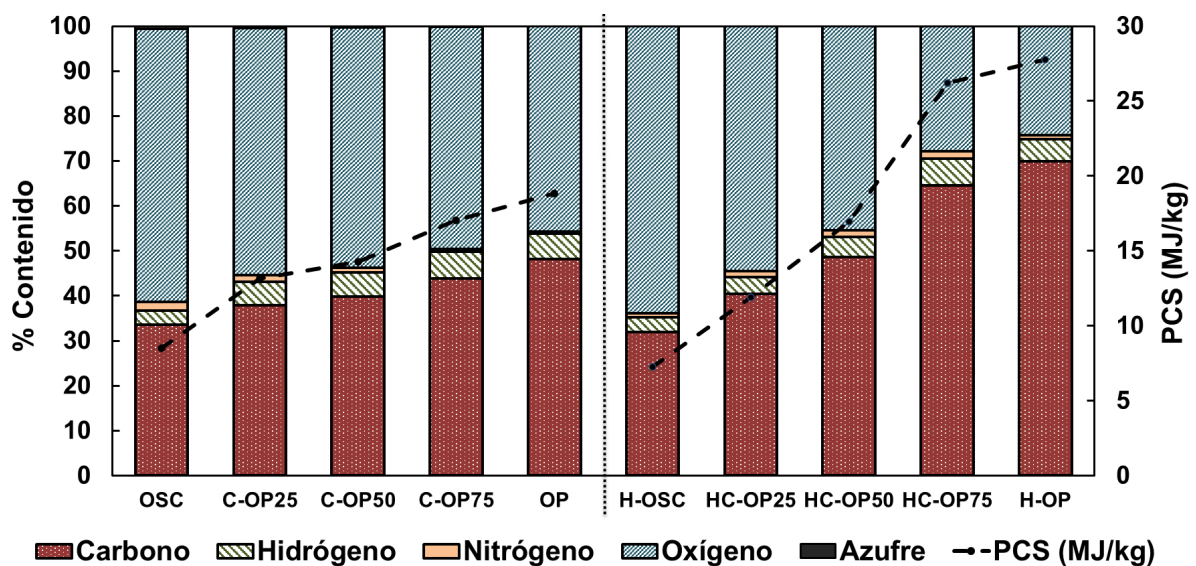


Figura 5.1. Análisis elemental junto con el PCS de las muestras

Se conoce que las reacciones de hidrólisis y carbonización que tienen lugar durante el proceso de HTC pueden afectar al contenido en carbono en los hidrochares. El incremento tanto en carbono como en carbono fijo en los hidrochares indica que el tratamiento HTC favorece las reacciones de

repolimerización y aromatización [25]. Por otro lado, el HTC en la muestra de OSC produce una ligera disminución en el contenido en carbono, lo que unido al incremento en la proporción de cenizas hace que el poder calorífico del hidrochar de compost sea inferior al de la muestra de partida. Esta observación permite indicar que para tratar este residuo individualmente, el proceso de HTC no sería muy adecuado, teniendo en cuenta solamente la eficiencia de recuperación de energía. Al mismo tiempo, de este análisis se puede observar una reducción de aproximadamente el 50% en el contenido de nitrógeno y azufre, aunque estos valores son tan pequeños que no se aprecian en la figura 5.1. Por tanto, tratar este tipo de compost mediante HTC contribuye a la desnitrificación y desulfuración del residuo. Por otro lado, cuando aumenta la proporción de biomasa en las mezclas, el contenido en carbono aumenta progresivamente y como consecuencia de esto, también lo hace su poder calorífico. Por ejemplo, las mezclas carbonizadas con 50% y 75% de poda de olivo (HC-OP50 y HC-OP75) presentan un PCS de 16.9 y 26.2 MJ/kg, respectivamente; mientras que sus correspondientes muestras sin tratar tienen valores de 14.2 y 17 MJ/kg. Esto no se cumple para las muestras de H-OSC y HC-OP25, que presentan peores valores de PCS tras la carbonización. Teniendo en cuenta que la muestra de biomasa aumenta su PCS de 18.8 a 27.8 MJ/kg (OP y H-OP, respectivamente), como consecuencia del tratamiento HTC, la observación más importante en este sentido es que el hidrochar de la mezcla HC-OP75 presenta las mejores características en términos de valorización del residuo OSC, ya que se obtienen ratios de recuperación de energía satisfactorios. A la vista de estos resultados, el tratamiento de HTC se puede presentar como un proceso con elevado potencial para mejorar la recuperación de energía en residuos como el OSC. Además, mezclándolos con una biomasa como puede ser la poda de olivo, la mezcla carbonizada que se obtiene presenta una alta densidad energética y un poder calorífico similares a los obtenidos en un combustible sólido habitual como un lignito [26,27].

### 5.3.3 Comportamiento durante la combustión de los materiales originales y sus mezclas

El análisis termogravimétrico muestra la influencia de la HTC en el comportamiento de los productos durante un proceso de combustión. En la figura 5.2 están representados los perfiles de combustión de las muestras individuales junto a sus mezclas sin tratar, a una rampa de calentamiento de 20 °C/min. En la figura 5.3 se indican los perfiles correspondientes a los hidrocarburos. Las pérdidas de masa con la temperatura (TG) se presentan en la parte superior (gráficas (a)), mientras que los resultados de la derivada de esta pérdida de masa, o velocidad de pérdida de masa (DTG) se representan en las gráficas (b), ubicadas en la parte inferior.

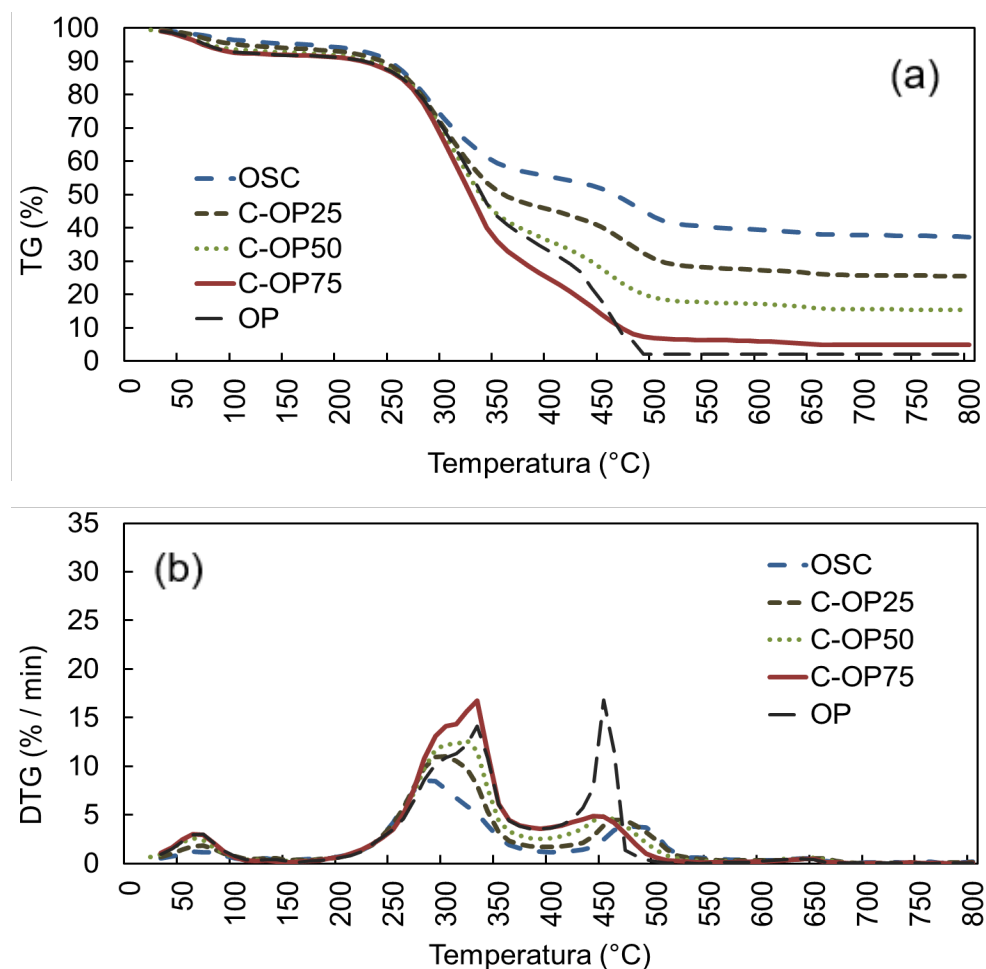
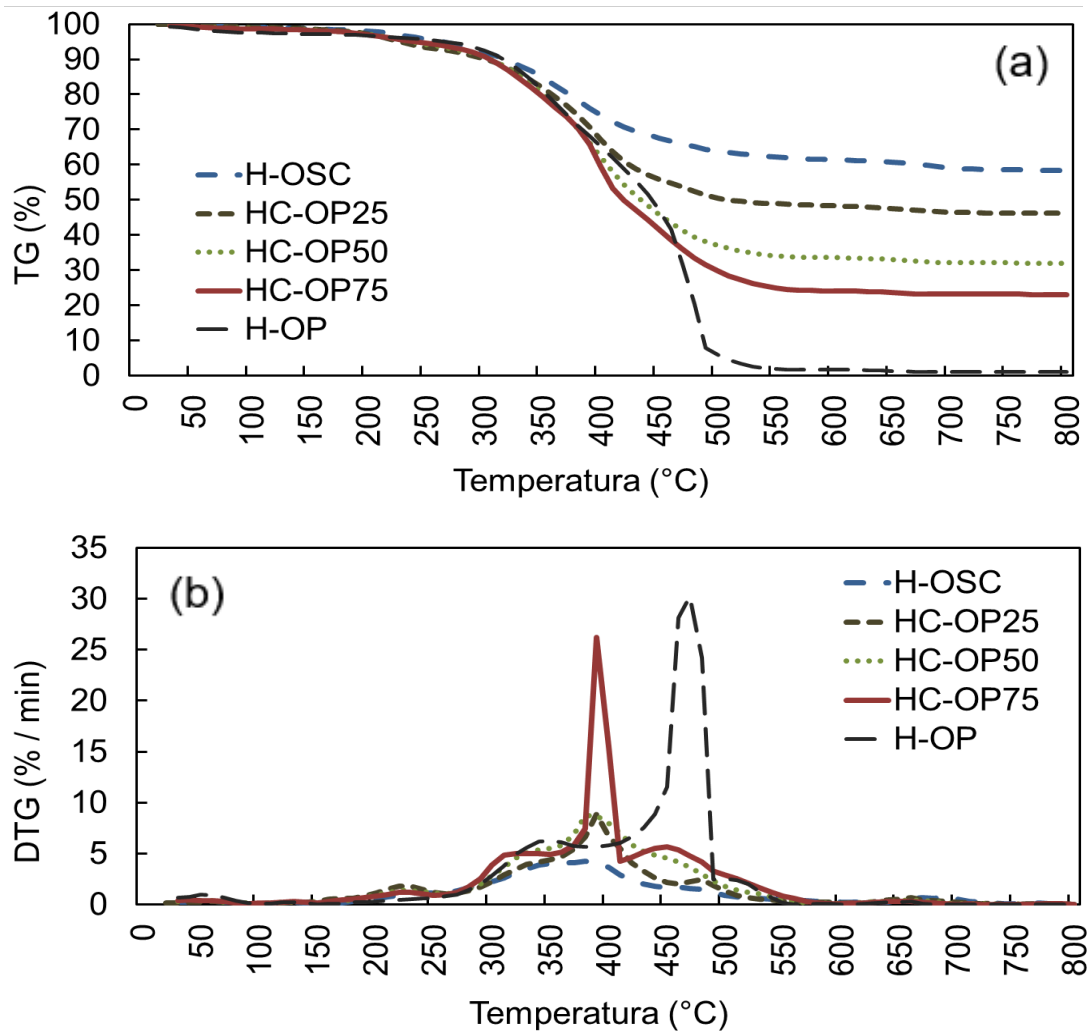


Figura 5.2. Perfiles termogravimétricos de combustión a 20 °C/min de las muestras sin tratar: (a) pérdida de masa, (b) velocidad de pérdida de masa



**Figura 5.3. Perfiles termogravimétricos de combustión a 20 °C/min de los hidrocharres obtenidos: (a) pérdida de masa, (b) velocidad de pérdida de masa**

Para ver de manera más clara las principales etapas de descomposición, las temperaturas de inicio y fin de cada etapa de TG y DTG (rango 1 y rango 2, respectivamente) se indican en la tabla 5.5. Además, esta tabla proporciona los valores de pérdida de masa y su máxima velocidad ( $DTG_{max}$ ) para cada etapa. En los perfiles de combustión de las muestras de alimentación (figura 5.2 (b)) se aprecia un primer pico que se corresponde con la pérdida de humedad de las muestras. En todas las muestras, este pico se localiza entre temperatura ambiente y aproximadamente 120 °C. Esta etapa no se ha tenido en cuenta para la realización de la tabla 5.5.

**Tabla 5.5. Parámetros de combustión obtenidos de los perfiles TG/DTG para las muestras originales y los hidrocharres producidos**

<b>Muestra</b>	<b>Rango 1</b> (°C)	<b>DTG<sub>max</sub></b> (%/min)	<b>TG</b> (%)	<b>Rango 2</b> (°C)	<b>DTG<sub>max</sub></b> (%/min)	<b>TG</b> (%)
OSC	180-380	8.61	36.50	420-550	3.94	18.70
C-OP25	170-390	11.15	47.15	390-550	4.47	18.51
C-OP50	170-390	12.69	53.83	390-540	4.88	20.74
C-OP75	170-390	16.99	61.58	390-530	4.84	22.88
OP	185-380	14.81	57.52	380-510	21.13	27.80
H-OSC	170-530	4.18	35.85	580-740	0.83	2.98
HC-OP25	160-260	1.91	5.72	260-530	8.82	43.81
HC-OP50	150-260	1.39	4.69	260-580	9.22	59.85
HC-OP75	240-350	4.97	16.40	350-590	26.25	54.65
H-OP	250-400	6.26	29.36	400-500	33.55	60.97

El siguiente pico que se aprecia en la figura 5.2 (considerado como rango 1 en la tabla 5.5), aparece en un rango de temperaturas entre 170 y 390 °C, y se debe principalmente a la combustión de la materia volátil presente en las muestras. La severidad de esta etapa se puede explicar a partir de los resultados del análisis inmediato (ver tabla 5.3), ya que la anchura del pico se relaciona con el contenido en MV de la muestra.

Además, para las muestras de biomasa, esta primera etapa (correspondiente con el segundo pico de los perfiles DTG) se asocia principalmente con la degradación del contenido de celulosa y hemicelulosa, las cuales se oxidan a temperaturas inferiores a 400 °C [28].

Si se compara la pérdida de masa (TG) sufrida por las muestras antes y después del tratamiento, en la primera etapa se ve cómo los valores correspondientes a la poda de olivo son los más elevados. Esto está relacionado con el contenido en cenizas de cada material, y este es mínimo

para la muestra OP. De acuerdo con lo esperado, la pérdida de masa aumenta para las mezclas cuando el contenido en OP es mayor en estas. Esto indica la gran influencia que tiene la proporción de cada uno de estos componentes en las mezclas cuando se evalúa el comportamiento de degradación térmica.

Si se comparan las muestras de manera individual, para la primera etapa de descomposición de la muestra de compost, expuesta en la figura 5.2, se obtienen los datos de  $DTG_{max}$  de 8.6 %/min y una pérdida de masa de 36.5% a una temperatura aproximada de 280 °C. Para el caso de la muestra de OP, este pico se desplaza hacia temperaturas más elevadas, alcanzando un  $DTG_{max}$  de 14.81 %/min y una pérdida de masa del 57.52% a una temperatura aproximada de 330 °C. Este resultado está relacionado con la estabilidad de las muestras. Las muestras de poda de olivo se consideran más estables y por tanto menos reactivas que las de compost. Razonablemente, los resultados indicados en la tabla 5.5 para las mezclas, presentan valores intermedios entre los correspondientes para OP y para OSC. Además, se puede ver un desplazamiento de este primer pico hacia temperaturas más elevadas cuando el contenido de OP es mayor en las mezclas.

Algo similar sucede en la segunda etapa de degradación térmica. En este caso, la muestra de OP presenta un valor de  $DTG_{max}$  de 21.13 %/min y una TG de 27.8% entre las temperaturas de 380 y 510 °C. También es cierto que es posible encontrar  $DTG_{max}$  a menores temperaturas cuando la proporción de OSC es mayor en las mezclas. Este pico está relacionado con la pérdida de masa sufrida debido a la combustión del carbono fijo y la lignina presentes en las muestras. En el caso de la muestra de OSC, la  $DTG_{max}$  es mucho más baja que la obtenida para OP, con un valor de 3.94 %/min y una TG de 18.7%. Tal como se esperaba, esta segunda etapa está relacionada con el contenido en CF de las muestras. Fijándose con más detalle se ve que este pico para OP es más estrecho que para OSC, debido posiblemente a la heterogeneidad de la muestra de OSC. Este comportamiento indica que para completar el proceso de combustión de OP se necesita menos tiempo. Finalmente, cuando aumenta la proporción de OSC en las mezclas, este pico se hace más ancho, con un rango de descomposición entre 390 y 550 °C.

Siguiendo con los resultados de la tabla 5.5, podemos apreciar mayores diferencias entre los hidrochares evaluados y los resultados obtenidos cuando comparamos los materiales de partida. Esto indica que el proceso de co-HTC cambia considerablemente los perfiles TG y DTG de los materiales de origen. Volviendo a la figura 5.3, podemos ver una diferencia más fuerte en el contenido sólido que permanece sin reaccionar en la combustión de las mezclas. Además, este material sin reaccionar disminuye cuando se incrementa el contenido en OP en las mezclas. Como era de esperar y ya se ha comentado previamente, entre temperatura ambiente y aproximadamente 120 °C, se ve la pérdida de humedad tal como sucedía en las muestras de alimentación. Sin embargo, la pérdida de masa en la primera etapa para los hidrochares ahora es más baja, siendo considerablemente más alta en la segunda etapa. Esto se debe a la reducción en el contenido de MV y el aumento en el contenido de CF tras el HTC (ver tabla 5.4), lo cual ya se ha indicado previamente en literatura [29]. También se puede ver que si se comparan las mezclas con el hidrochar de poda de olivo (H-OP), los hidrochares de las mezclas con las proporciones más elevadas de OSC presentan unos rangos de temperaturas de degradación más bajos en ambas etapas, y las pérdidas de masa son menores también.

Al analizar los picos del DTG podemos observar que el pico correspondiente a la primera etapa es diferente en función del material tratado. Por ejemplo, para la muestra del hidrochar de OSC, este pico es muy ancho, localizado en un rango de temperaturas entre 170 y 530 °C con una pérdida de masa de 35.85% a una  $DTG_{max}$  de 4.18%/min. Para los hidrochares en los que el principal componente es la biomasa (HC-OP75 y H-OP) la pérdida de masa para el mismo pico se traslada hasta temperaturas entre 250 y 400 °C. Este comportamiento se relaciona con la presencia de celulosa y hemicelulosa en estas muestras, ya que su contenido en OP es mayor en las mezclas (siendo los rangos de descomposición de estos componentes alrededor de 220-315 °C y 315-400 °C para la celulosa y hemicelulosa, respectivamente [30]). Sin embargo, para las muestras en las cuales el contenido en OSC es predominante, el rango de descomposición es más amplio (entre 150 y 260 °C)

y las velocidades de pérdida de masa son mucho más bajas que para las otras muestras (1.4 y 1.9 %/min para los hidrocharres HC-OP50 y HC-OP25, respectivamente). Estos picos más amplios se asocian comúnmente con una eficiencia térmica más baja para estos hidrocharres.

Para la segunda etapa destacan los picos más estrechos para los hidrocharres H-OP y H-OP75. En estos casos, los valores para las  $DTG_{max}$  son 33.55 y 26.25 %/min, con unas pérdidas de masa de aproximadamente el 60% en unos rangos de temperaturas de 400-500 °C y 350-590 °C, para las muestras H-OP y HC-OP75 respectivamente. El pico de la segunda etapa es también estrecho, lo que indica una eficiencia térmica mejor para estos hidrocharres que para los otros estudiados. Este fenómeno además se puede explicar considerando los diferentes contenidos en CF en estas muestras (~50% para el H-OP y ~30% para el HC-OP75). Este contenido elevado en CF hace que los hidrocharres presenten un mayor contenido energético, como se puede ver en la figura 5.1.

Finalmente, y aunque no se ha incluido en la tabla 5.5, para todas las muestras, desde aproximadamente 650 °C hasta la temperatura final de análisis, se ve un ligero pico. Componentes que previamente han quedado pirolizados durante la combustión incompleta del hidrochar son los responsables de la aparición de este pico [31].

#### **5.3.4 Parámetros de combustión**

En la tabla 5.6 se indican los parámetros de combustión y los índices obtenidos mediante el análisis termogravimétrico de las muestras. Esto permite comparar las diferentes muestras en función de su comportamiento durante la combustión.



Tabla 5.6. Índices y parámetros de combustión calculados mediante TGA

Muestra	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	DTG <sub>max</sub> (%/min)	DTG <sub>med</sub> (%/min)	D <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>
OSC	246.38	283.15	519.56	8.61	2.09	0.056	5.71E-07
C-OP25	252.71	296.60	517.97	11.15	2.58	0.067	8.71E-07
C-OP50	257.32	321.48	501.93	12.70	2.96	0.068	1.13E-06
C-OP75	264.14	328.23	486.84	16.92	3.89	0.089	1.94E-06
OP	268.24	448.14	467.19	17.54	4.69	0.065	2.45E-06
H-OSC	293.02	381.32	715.86	4.18	1.13	0.017	7.72E-08
HC-OP25	307.83	390.74	702.64	8.82	1.72	0.032	2.28E-07
HC-OP50	313.68	384.01	693.78	9.27	2.28	0.036	3.10E-07
HC-OP75	321.50	390.74	514.42	26.73	3.42	0.098	1.72E-06
H-OP	363.20	462.67	493.45	34.33	4.84	0.093	2.55E-06

Evaluando los parámetros recogidos en la tabla 5.6 de manera individual se pueden realizar los siguientes comentarios. Respecto a la temperatura de ignición, se ve cómo los hidrochares presentan una T<sub>i</sub> superior a sus correspondientes muestras sin tratar. Esto indica que la estabilidad térmica de los productos se mejora tras el proceso de HTC, haciendo que una vez las muestras han sido carbonizadas, su ignición sea más complicada. Este comportamiento se asocia con la pérdida de MV que se produce durante la carbonización hidrotermal, haciendo que los hidrochares sean menos reactivos que los materiales originales de los que proceden [32].

Del mismo modo, se observa como la muestra de OP presenta una mayor estabilidad térmica que la de OSC, esto también se aprecia en la T<sub>i</sub> de las mezclas, que va aumentando conforme lo hace el contenido de OP en las mezclas. Los valores más bajos de T<sub>i</sub> para las muestras de OSC y H-OSC que se observan, indican que estas muestras presentan un mayor contenido de componentes que son fácilmente degradables durante la combustión. También

es cierto que cuando el contenido en MV de las muestras aumenta, el producto completa su combustión a temperaturas inferiores (ver valores de  $T_b$ ) [33].

Para los valores de  $T_p$  se ve que cuando aumenta el contenido de OP en las mezclas, la  $DTG_{max}$  se desplaza hacia mayores temperaturas ( $T_p \sim 283$  °C y 448 °C para OSC y OP, respectivamente) y aumenta su valor. Por lo tanto, la presencia de OP durante el HTC contribuye a hacer mayores tanto la  $DTG_{max}$  como la  $T_p$  en las mezclas. La dependencia de  $T_p$  con el contenido de biomasa es el mismo para las muestras sin tratar que para los hidrochares. Sin embargo, para los hidrochares esta temperatura es mayor debido a su mayor estabilidad térmica. Como se verá más adelante en el estudio cinético (tabla 5.7), la  $T_p$  está relacionada con la energía de activación de cada muestra.

Si nos fijamos ahora en la  $T_b$ , aquí existe una mayor diferencia entre las muestras de OP y OSC. También es cierto que esta diferencia es menos representativa en los materiales de partida que en los hidrochares. De los datos expuestos en la tabla 5.6 se puede decir que la muestra de OP completa su combustión antes que la de OSC, por lo que cuanto mayor es el contenido de poda en las mezclas menor es la temperatura de burnout. La misma tendencia se ve para los hidrochares, pero con una mayor diferencia en los valores de temperatura entre OSC y OP. Se observa además que el valor de  $T_b$  para el hidrochar HC-OP75 es muy parecido al de H-OP. Se sabe que un mayor contenido en cenizas en las muestras implica un periodo más largo para completar la combustión. Como consecuencia, las muestras con mayor contenido en cenizas presentan las mayores  $T_b$  [25]. Este hecho está relacionado además con el índice de combustión ( $C_i$ ), haciendo que las muestras con un contenido en OSC mayor tengan una menor velocidad de combustión, principalmente debido a su gran contenido en materia inerte. Esto se observa tanto en las muestras originales como en los hidrochares, apreciándose mayores diferencias en estos últimos.

Como se comentó previamente para las  $DTG_{max}$ , también se observa un aumento en las  $DTG_{med}$  cuando se incrementa el contenido de OP en las

mezclas. Esta relación es especialmente importante cuando este contenido en OP es superior al 50%.

El índice de ignición ( $D_i$ ) representa el rendimiento de ignición de una muestra, lo que refleja como de fácil o difícil se inicia el proceso de combustión y la magnitud de la velocidad al principio de la combustión. Un valor elevado de  $D_i$  indica una fácil liberación de volátiles y un mejor rendimiento de ignición. Un valor bajo se puede atribuir a bajas velocidades en los picos de combustión [34]. Consecuentemente, las muestras de OSC presentan valores más bajos de  $D_i$ . Es interesante destacar que el mejor resultado obtenido en términos de rendimiento para la ignición se corresponde con la mezcla C-OP75 y para su correspondiente hidrochar. Sorprendentemente, las muestras de las mezclas de partida presentan mayores valores de  $D_i$  que sus hidrochares cuando el contenido en OSC es mayor. Sin embargo, cuando la cantidad de OP en las mezclas es mayor (HC-OP75), el índice de ignición es superior para los hidrochares que para las muestras originales, lo que significa que las propiedades combustibles de estos productos se han mejorado.

El índice de combustión ( $C_i$ ) se utiliza como un criterio en el estudio de las características de un combustible. Este parámetro incluye la capacidad de ignición, la velocidad de combustión y la temperatura de burnout. Cuanto mayor es el  $C_i$  el rendimiento de combustión es más satisfactorio, haciendo que esta sea más rápida y vigorosa [35]. Como se puede ver en la tabla 5.6, la muestra de OP presenta el mayor valor para este índice, el cual disminuye cuando también disminuye el contenido de OP en las mezclas. Esto indica que la muestra de OSC por sí misma tienen un peor comportamiento durante la combustión que el que se observa cuando se mezcla con OP. Por tanto, cuando se aumenta la proporción de OP en las mezclas, la combustión es más satisfactoria. Esto se debe al elevado contenido en material incombustible presente en el OSC que hace que el rendimiento de la combustión sea peor. Como resultado de estas observaciones se puede concluir que la adición de una biomasa lignocelulósica hace que mejore el comportamiento del OSC durante la combustión, lo que se evidencia en la mejora de los índices  $D_i$  y  $C_i$ .

### 5.3.5 Análisis cinético

En la tabla 5.7 se indican los valores medios de  $E_a$  para cada muestra dependiendo del método cinético estudiado. Con el objetivo de obtener un único valor de energía de activación para cada muestra, los experimentos se replicaron utilizando 5 velocidades de calentamiento diferentes desde 10 hasta 50 °C/min con un intervalo de 10 °C/min entre ellas. Los datos se procesaron utilizando los métodos iso-conversionales OFW, Vyazovkin y Friedman, explicados en el apartado 5.2.5. En el anexo I se pueden ver los datos detallados acerca de las energías de activación calculadas en función de los diferentes métodos para los distintos grados de conversión.

**Tabla 5.7. Valores medios de energías de activación para los tres métodos cinéticos evaluados**

<b>Muestra</b>	<b>OFW</b> $E_a$ (kJ/mol)	<b>Vyazovkin</b> $E_a$ (kJ/mol)	<b>Friedman</b> $E_a$ (kJ/mol)
OSC	149.06	146.97	150.96
C-OP25	190.65	190.99	195.78
C-OP50	159.57	158.30	163.08
C-OP75	163.49	162.44	167.22
OP	157.25	155.77	160.60
H-OSC	118.34	114.10	119.29
HC-OP25	122.99	118.86	124.09
HC-OP50	135.77	132.11	137.47
HC-OP75	162.25	159.76	165.22
H-OP	163.43	160.66	166.29

La energía de activación es un importante parámetro cinético ya que proporciona información de la energía requerida para empezar las reacciones de descomposición química. Comparando los valores publicados en bibliografía con los obtenidos en la tabla 5.7, estos últimos son inferiores lo que hace que

estos hidrochares presenten una combustión más rápida que otros [36]. El proceso de combustión está caracterizado por presentar una compleja red de reacciones en cadena que son muy difíciles de estudiar individualmente. Por esta razón, los resultados cinéticos obtenidos aplicando un solo modelo no pueden ser considerados fiables [37]. Por lo que los métodos iso-conversionales son los más adecuados y los más comúnmente utilizados para estudiar los procesos de combustión de biorresiduos. En este caso, se han utilizado 3 métodos iso-conversionales diferentes: OFW, Vyazovkin y Friedman.

OFW y Vyazovkin son métodos que permiten calcular las variaciones de  $E_a$  considerando diferentes curvas termogravimétricas utilizando el método de análisis de integral iso-conversional con la suposición de que el modelo de reacción no depende ni de la temperatura ni de la velocidad de calentamiento. Sin embargo, los métodos iso-conversionales isotermos, como es el método de Friedman, aceptan que la descomposición térmica no depende de la temperatura pero sí del progreso de la reacción (velocidad de pérdida de masa) [38,39]. Por consiguiente, es interesante comparar los diferentes valores de  $E_a$  obtenidos de cada modelo.

Los valores de  $E_a$  para cada grado de conversión estudiado junto con sus coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para los tres métodos seleccionados se presentan en las tablas S1.1 y S1.2 del anexo I. Un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) muy próximo a 1 para la mayoría de los casos indica una buena relación lineal y hace que la  $E_a$  obtenida se pueda considerar como válida. Los diagramas de ajuste de los modelos cinéticos propuestos tanto para las muestras sin tratar como para los hidrochares también se muestran en las figuras S1.1 – S1.6 del anexo I.

Si se analizan en términos de  $E_a$  los resultados de la tabla 5.7 junto con los resultados recogidos en la tabla 5.6, se observa que a medida que la  $T_i$  aumenta, la  $E_a$  también aumenta. Estos combustibles sólidos no son homogéneos y los resultados cinéticos son sensibles a las condiciones experimentales, las características del material y los métodos cinéticos utilizados en los cálculos. Por tanto, la  $E_a$  puede variar en consecuencia.

Luego, en lugar de centrarse en un único valor de  $E_a$ , resulta interesante realizar una comparativa entre las  $E_a$  para los diferentes grados de conversión ( $\alpha$ ) para cada método cinético, lo cual puede estar relacionado con el progreso de la reacción [40]. En consecuencia, se observa que la  $E_a$  aumenta con el grado de conversión en un amplio rango. Esto se debe a que, al inicio del proceso, los enlaces fuertes aún no se han roto, y solo se produce la rotura de algunos enlaces débiles y la eliminación de componentes volátiles de la biomasa [30]. En general, se puede observar que el valor máximo de  $E_a$  se encuentra en torno a los grados de conversión entre  $\alpha \sim 0.5-0.6$  y luego disminuye a mayores valores de  $\alpha$ . Esto puede estar asociado a las reacciones exotérmicas de la MV que acelera el proceso de degradación cuando  $\alpha$  es lo suficientemente alto [41].

Para hacer más sencilla la comparación de todas las muestras analizadas, solo se han representado aquí los valores medios de  $E_a$ . Los tres métodos iso-conversionales muestran valores similares con ligeras diferencias. Para las muestras de origen, los valores más bajos se obtienen para la muestra de OSC, que van desde 146.97 a 150.96 kJ/mol; mientras que los valores más altos se obtienen para la muestra C-OP25, con valores que van desde 190.65 a 195.78 kJ/mol. Hay que destacar que las mezclas de OSC con OP presentan mayores  $E_a$  que las muestras individuales, lo que indica una sinergia negativa entre OSC y OP, probablemente causada por las interacciones entre los diferentes compuestos de los productos.

Para los hidrochares, se observa la tendencia esperada. Los valores más bajos de  $E_a$  se obtienen para la muestra de H-OSC (114.10-119.29 kJ/mol), mientras que los más altos se obtienen para la muestra de OP (160.66-166.29 kJ/mol). Las mezclas muestran valores de  $E_a$  más altos cuando se aumenta el contenido de OP en la mezcla. A partir de estos resultados, planteamos la hipótesis de que este efecto puede indicar que el proceso HTC permite homogeneizar las mezclas hacia un material carbonoso con propiedades más estables, como se puede observar también en otros parámetros (ver los parámetros de combustión recogidos en la tabla 5.6), donde se puede ver que siguen la misma tendencia. También es interesante

indicar que el hidrochar de poda de olivo presenta valores de  $E_a$  superiores a los de la biomasa de partida, de acuerdo con lo que se espera para estos productos biomásicos tras HTC [42]. Sin embargo, el hidrochar de OSC y todas las mezclas presentan valores de  $E_a$  más bajos que sus correspondientes muestras sin tratar. Esta tendencia también se observa para otros productos como lodos de depuradora después del tratamiento de HTC [32].

#### 5.4 CONCLUSIONES

La valorización energética de un residuo como es el compost que no cumple especificaciones para su uso como enmendante agrícola se puede lograr si este se mezcla con una biomasa lignocelulósica y se somete esta mezcla a un tratamiento adicional de HTC. De los resultados expuestos a lo largo de este capítulo se puede concluir que el tratamiento de HTC es adecuado para convertir este residuo problemático (OSC) así como el material lignocelulósico (OP) en un producto similar a un carbón fósil con propiedades fisicoquímicas similares a las de un lignito. Entre estas propiedades se puede destacar su alto poder calorífico superior y su elevado contenido en carbono. Uno de los hallazgos más significativos que surgen de este estudio es que la mezcla con 75% de OP y 25% de OSC muestra el mejor rendimiento en términos de análisis químico, valores de PCS y comportamiento en combustión mediante análisis termogravimétrico. Además, esta mezcla presenta el mayor rendimiento energético durante el tratamiento HTC. Tomados en conjunto, estos resultados sugieren que la mezcla de 75% de OP y 25% de OSC muestra la importancia de la recuperación de energía después del tratamiento y, por lo tanto, debe seleccionarse como la mejor combinación OP-OSC para futuros estudios en el campo.

## 5.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kaza S, Yao L, Bhada-Tata P, Woerden F Van. What a waste 2.0 A global snapshot of Solid Waste Management to 2050. The World Bank, Washinton DC; 2018.
- [2] Nigussie A, Bruun S, Kuyper TW, de Neergaard A. Delayed addition of nitrogen-rich substrates during composting of municipal waste: Effects on nitrogen loss, greenhouse gas emissions and compost stability. *Chemosphere* 2017;166:352–62. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.09.123>.
- [3] Campuzano R, González-Martínez S. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Manag* 2016;54:3–12. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.016>.
- [4] Tyagi VK, Fdez-Güelfo LA, Zhou Y, Álvarez-Gallego CJ, Garcia LIR, Ng WJ. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;93:380–99. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.051>.
- [5] Neri E, Passarini F, Cespi D, Zoffoli F, Vassura I. Sustainability of a bio-waste treatment plant: Impact evolution resulting from technological improvements. *J Clean Prod* 2018;171:1006–19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.082>.
- [6] Saldarriaga JF, Gallego JL, López JE, Aguado R, Olazar M. Selecting Monitoring Variables in the Manual Composting of Municipal Solid Waste Based on Principal Component Analysis. *Waste and Biomass Valorization* 2019;10:1811–9. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0208-y>.
- [7] RD 506/2013. Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. *Boletín Of Del Estado* 2013;1855:1–24. <https://doi.org/Ley24/2013>, de 26 de diciembre, del Sector Eléctrico.



- 
- [8] Northern Ireland Environment Agency. Quality Protocol (NIEA). 2012.
- [9] Malat'ak J, Bradna J, Velebil J, Gendek A, Ivanova T. Evaluation of dried compost for energy use via co-combustion with wood. *Agron Res* 2018;16:166. <https://doi.org/10.15159/AR.18.022>.
- [10] Mayoral MC, Izquierdo MT, Andrés JM, Rubio B. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochim Acta* 2001;370:91–7. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00789-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00789-9).
- [11] Flynn JH, Wall LA. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci Part B Polym Lett* 1966;4:323–8. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>.
- [12] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull Chem Soc Jpn* 1965;38:1881–6. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.
- [13] Doyle CD. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *J Appl Polym Sci* 1962;6:639–42. <https://doi.org/10.1002/app.1962.070062406>.
- [14] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *J Comput Chem* 1997;18:393–402. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199702\)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P).
- [15] Friedman HL. Thermal degradation of plastics. I. The kinetics of polymer chain degradation. *J Polym Sci* 1960;45:119–25. <https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204514511>.
- [16] Lin Y, Liao Y, Yu Z, Fang S, Lin Y, Fan Y, et al. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis. *Energy Convers Manag* 2016;118:345–52. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.04.004>.
- [17] Idowu I, Li L, Flora JRV, Pellechia PJ, Darko SA, Ro KS, et al. Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. *Waste Manag* 2017;69:480–91.
-

- <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.051>.
- [18] Tasca AL, Puccini M, Gori R, Corsi I, Galletti AMR, Vitolo S. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. *Waste Manag* 2019;93:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.027>.
- [19] Lang Q, Guo Y, Zheng Q, Liu Z, Gai C. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and swine manure: Hydrochar properties and heavy metal transformation behavior. *Bioresour Technol* 2018;266:242–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.084>.
- [20] Rodrigues A, Nunes LJR. Evaluation of ash composition and deposition tendencies of biomasses and torrefied products from woody and shrubby feedstocks: SRC poplar clones and common broom. *Fuel* 2020;269:117454. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117454>.
- [21] Volpe M, Fiori L. From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *J Anal Appl Pyrolysis* 2017;124:63–72. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.02.022>.
- [22] Danso-Boateng E, Shama G, Wheatley AD, Martin SJ, Holdich RG. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresour Technol* 2015;177:318–27. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.096>.
- [23] Kim D, Lee K, Park KY. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel* 2014;130:120–5. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030>.
- [24] Majumder AK, Jain R, Banerjee P, Barnwal JP. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal. *Fuel* 2008;87:3077–81. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.008>.
- [25] Zheng C, Ma X, Yao Z, Chen X. The properties and combustion behaviors of hydrochars derived from co-hydrothermal carbonization of

- sewage sludge and food waste. *Bioresour Technol* 2019;285:121347. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121347>.
- [26] Khan TA, Saud AS, Jamari SS, Rahim MHA, Park JW, Kim HJ. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy* 2019;130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.
- [27] Nizamuddin S, Baloch HA, Griffin GJ, Mubarak NM, Bhutto AW, Abro R, et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;73:1289–99. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>.
- [28] Barbanera M, Cotana F, Di Matteo U. Co-combustion performance and kinetic study of solid digestate with gasification biochar. *Renew Energy* 2018;121:597–605. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.076>.
- [29] Liu Z, Balasubramanian R. Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation. *Appl Energy* 2014;114:857–64. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.027>.
- [30] Maia AAD, de Morais LC. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresour Technol* 2016;204:157–63. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.12.055>.
- [31] Lin Y, Ma X, Peng X, Yu Z. Hydrothermal carbonization of typical components of municipal solid waste for deriving hydrochars and their combustion behavior. *Bioresour Technol* 2017;243:539–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.117>.
- [32] He C, Giannis A, Wang J-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 2013;111:257–66. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.04.084>.
- [33] Li XG, Lv Y, Ma BG, Jian SW, Tan HB. Thermogravimetric investigation

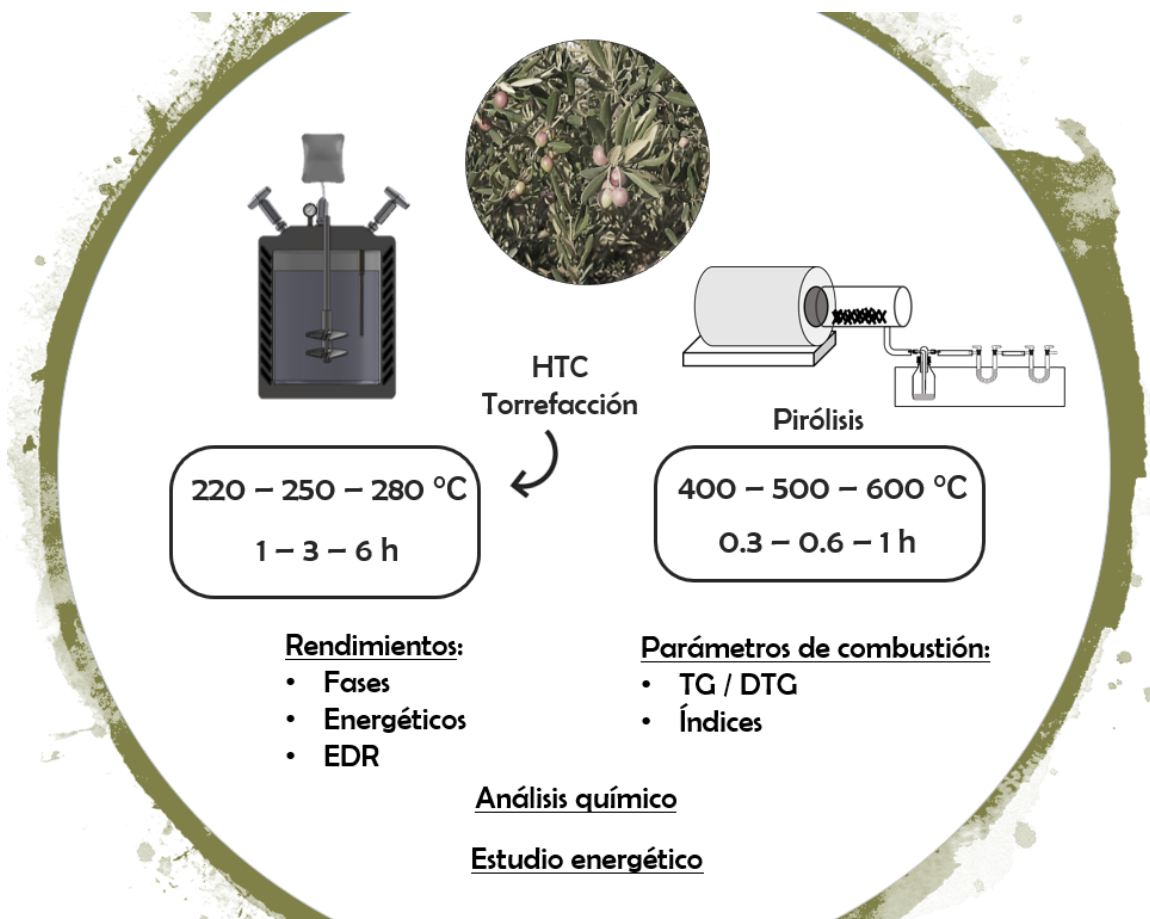
- on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. *Bioresour Technol* 2011;102:9783–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.117>.
- [34] Vamvuka D, Sfakiotakis S. Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite. *Thermochim Acta* 2011;526:192–9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.021>.
- [35] Barbanera M, Cotana F, Di Matteo U. Co-combustion performance and kinetic study of solid digestate with gasification biochar. *Renew Energy* 2018;121:597–605. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.01.076>.
- [36] Galina NR, Romero Luna CM, Arce GLAF, Ávila I. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. *J Energy Inst* 2018. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2018.02.008>.
- [37] Chen J, Liu J, He Y, Huang L, Sun S, Sun J, et al. Investigation of co-combustion characteristics of sewage sludge and coffee grounds mixtures using thermogravimetric analysis coupled to artificial neural networks modeling. *Bioresour Technol* 2017;225:234–45. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.069>.
- [38] Osman AI, Abdelkader A, Farrell C, Rooney D, Morgan K. Reusing, recycling and up-cycling of biomass: A review of practical and kinetic modelling approaches. *Fuel Process Technol* 2019;192:179–202. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.026>.
- [39] Vyazovkin S, Wight CA. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim Acta* 1999;340–341:53–68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1).
- [40] Kok MV, Özgür E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Process Technol* 2013;106:739–43. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.010>.

- 
- [41] Sullivan AL, Ball R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. *Atmos Environ* 2012;47:133–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.022>.
- [42] Yang W, Wang H, Zhang M, Zhu J, Zhou J, Wu S. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresour Technol* 2016;205:199–204.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.01.068>.



# 6. PIRÓLISIS, TORREFACCIÓN Y HTC DE PODA DE OLIVO.

## COMPARATIVA ENERGÉTICA Y DE PRODUCTOS OBTENIDOS







## 6.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha visto anteriormente, una alternativa viable a la combustión directa de la poda de olivo es su conversión mediante tratamientos termoquímicos para obtener un producto con propiedades similares a las de un carbón mineral. Entre estos tratamientos destacan la pirólisis, la torrefacción y la carbonización hidrotermal (HTC). Los dos primeros se basan en la descomposición térmica directa de la materia orgánica en una atmósfera inerte. Así se puede obtener un amplio rango de productos combustibles, disolventes o productos químicos a partir de una biomasa [1]. Por otro lado, la carbonización hidrotermal requiere un medio acuoso para convertir la materia orgánica en un producto sólido carbonoso [2].

Tanto los carbonizados obtenidos en los tratamientos en seco (pirólisis y torrefacción), como el hidrochar de HTC (tratamiento en húmedo) presentan características comunes, como son valores caloríficos moderados, elevada porosidad o estructuras aromáticas. Además, estos tratamientos son métodos que resultan adecuados para esterilizar biológicamente los residuos [3]. Como se ha expuesto previamente, estas propiedades hacen que estos productos carbonizados sirvan para diferentes propósitos: enmienda agrícola [4], adsorbentes para contaminantes en corrientes de agua [5], soporte de catalizadores [6], o biocombustibles sólidos [7] entre otros. Este último uso es interesante a la hora de utilizar estos carbonizados como posibles sustitutos de combustibles fósiles en distintos procesos industriales. A la vez que reducirían la dependencia de estos, ayudan en la mitigación de efectos ambientales negativos [8].

Otros autores han estudiado la conversión de diferentes residuos mediante tratamientos térmicos en seco y en húmedo, indicando que cuando la humedad de la muestra es elevada, el proceso de HTC es más recomendable en términos de consumo energético. Sin embargo, los carbonizados de pirólisis muestran mejores propiedades combustibles relacionadas con su poder calorífico o con su contenido en carbono fijo [9]. En conclusión, HTC se aplica habitualmente cuando la alimentación al proceso presenta un alto contenido en

humedad, a su vez, debido a que la presencia en los hidrochares de contenidos de metales pesados y alcalinos es mucho más reducida que en los carbonizados obtenidos mediante tratamientos en seco, la carbonización hidrotermal resulta más adecuada [10].

El objetivo de este capítulo es realizar una comparativa entre estos tres tratamientos (pirólisis, torrefacción y HTC), en términos de las propiedades del carbonizado obtenido y de la energía consumida para su obtención, en cada caso. Para ello se utilizan los métodos de análisis previamente expuestos en capítulos anteriores, junto con un estudio energético comparativo. Esto permite tener una primera idea, a escala de laboratorio, de cuál sería el proceso termoquímico más adecuado para tratar un residuo lignocelulósico como es la poda de olivo.

## **6.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **6.2.1 Materiales y preparación de las muestras**

Las muestras de poda de olivo (OP) presentan un tamaño medio entre 10 y 80 mm. La humedad inicial se mide secando la muestra en una estufa a 105 °C durante 24 horas. Para realizar los experimentos estas muestras se secan para facilitar la molienda y se trituran hasta obtener un tamaño medio entre 15 y 45 mm. Al igual que se hizo en los capítulos anteriores, para las pruebas termogravimétricas, las muestras se trituran con un molino de bolas durante 3 minutos a 30 Hz y posteriormente se pasan por una malla de 0.25 mm.

### **6.2.2 Procedimiento experimental de HTC**

Los experimentos de HTC se realizaron en el mismo reactor que se ha definido en el capítulo 4, utilizando igual ratio biomasa/agua. En este caso las temperaturas de reacción seleccionadas son 220, 250 y 280 °C; y los tiempos de reacción 1, 3 y 6 horas. Para identificar los hidrochares obtenidos a los diferentes parámetros de reacción, las muestras se nombran como H\_X\_Y, donde X representa la temperatura (°C) e Y es el tiempo de reacción (h).

### 6.2.3 Procedimiento experimental de pirólisis y torrefacción

Los experimentos de pirólisis y torrefacción se llevan a cabo en un reactor semicontinuo calentado eléctricamente de la marca *Nabertherm P300*. Este horno consta de una única cámara cilíndrica de cuarzo (1.5 m de largo x 0.1 m de diámetro interior) con una zona central calefactada (0.75 m). El reactor utiliza termopares para medir la temperatura de trabajo. Esta característica permite ajustes automáticos de la temperatura y una mejor distribución de calor a lo largo del reactor.

En todos los tratamientos se utiliza la misma cantidad de muestra, 50 g de OP se introducen en el reactor, se sella y se purga con gas helio durante 10 minutos para crear la atmósfera inerte. Se usa una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Una vez que se alcanza la temperatura seleccionada, el reactor se mantiene a esa temperatura durante el tiempo de reacción seleccionado. Se mantiene una entrada de flujo constante de 200 L/h de helio, que actúa como gas portador y asegura una atmósfera inerte durante todo el proceso. La configuración de muestreo incluye un burbujeador y dos tubos de vidrio en forma de “U” llenos de anillos Raschig sumergidos en agua con hielo para separar los gases condensables. La fracción no condensable de la fase gaseosa se calcula por diferencia. Un esquema incluyendo el proceso completo se muestra en la figura 6.1.

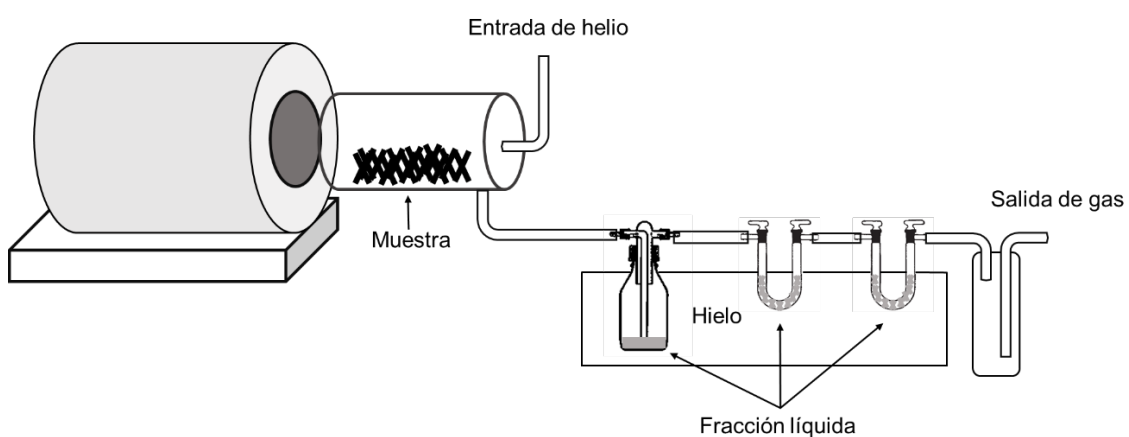


Figura 6.1. Esquema del proceso de pirólisis/torrefacción y toma de muestras

Para evaluar las diferencias entre los tratamientos en seco y en húmedo, se utilizan los mismos parámetros de reacción para torrefacción y HTC. La pirólisis requiere temperaturas más altas y tiempos de reacción más cortos, por lo que se seleccionan temperaturas de reacción de 400, 500 y 600 °C y tiempos de reacción de 0,3, 0,7 y 1 hora. Una vez que se completa el proceso, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente, se abre y se recoge el producto carbonizado, que se llamará char a partir de ahora para diferenciarlo del hidrochar. En este caso, los diferentes chares se etiquetan como T\_X\_Y o P\_X\_Y, donde T representa el proceso de torrefacción y P el proceso de pirólisis; X e Y son la temperatura de reacción (°C) y el tiempo de reacción (h), respectivamente.

#### **6.2.4 Rendimientos, análisis químico y parámetros de combustión**

El rendimiento de la fracción sólida se calcula como la relación de masa entre cada sólido carbonizado y la biomasa de partida, ambos en base seca, independientemente del tratamiento (como se presentó en el capítulo 4). Para los experimentos de pirólisis y torrefacción, el rendimiento líquido se calcula como la masa de la fracción líquida generada en el proceso por unidad de masa de biomasa introducida, mientras que el rendimiento de gas se calcula por diferencia. En las pruebas de HTC, el rendimiento de gas se obtiene como la masa de fracción gaseosa producida por unidad de masa de biomasa, y el rendimiento de la fracción líquida se obtiene por diferencia. Para comparar los tres procesos se utilizan el rendimiento de la fracción sólida, el ratio de densificación energética y el rendimiento energético. Estos parámetros se han definido en el capítulo 4.

Para caracterizar tanto la biomasa utilizada como los carbonizados obtenidos, se llevan a cabo los mismos análisis químicos que se detallaron en el capítulo 4: análisis inmediato, elemental y de poder calorífico.

El análisis termogravimétrico en este caso se realiza en atmósfera de aire sintético (100 mL/min) ya que se busca evaluar el comportamiento de los carbonizados durante el proceso de combustión. Se registra continuamente la pérdida de masa (TG) y la velocidad de esta pérdida de masa (DTG) desde la

temperatura ambiente hasta los 800 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Las pruebas se repiten dos veces para asegurar la reproducibilidad y la desviación estándar en los datos de TG se mantiene dentro del  $\pm 2\%$ . Con los datos así obtenidos se calculan los parámetros que se han descrito previamente: temperatura de ignición ( $T_i$ ), temperatura de burnout ( $T_b$ ), índice de ignición ( $D_i$ ) e índice de combustión ( $C_i$ ).

### 6.2.5 Estudio energético

El consumo energético de los procesos se registra con un medidor de energía *PowerLogic™ PM5110* de la marca *Schneider Electric*. Este dispositivo permite la medición de la energía consumida tanto durante la etapa de calentamiento como durante los diferentes tiempos de reacción. Con estos datos se estiman los requerimientos energéticos para los tres tratamientos.

Para este estudio se tienen en cuenta diferentes parámetros energéticos, todos ellos expresados en MJ/kg de carbonizado obtenido: (1) el consumo eléctrico durante la etapa de reacción; (2) el contenido energético de las muestras, calculado con el poder calorífico y el rendimiento de la fracción sólida de cada proceso; (3) la energía necesaria en función del caudal de entrada; y (4) la energía necesaria para el secado de las muestras hasta un porcentaje de humedad del 10% en los tratamientos en seco.

Se consideran por tanto tres caudales diferentes en función de las velocidades máximas de alimentación del reactor de pirólisis (0.05 - 0.075 - 0.15 kg/h). En este punto es fundamental considerar que los valores aquí obtenidos representan un proceso a escala de laboratorio. Los reactores más grandes y los flujos másicos más altos de biomasa conducirán a una reducción de estos. Además, el reactor de HTC necesitaría diferentes instalaciones para funcionar correctamente en régimen continuo, por ejemplo, agitador, bombas, separadores o decantadores entre otros [23], que no se han tenido en cuenta en este estudio. Se han utilizado caudales de alimentación considerando que a nivel industrial se trabaja en modo continuo o semicontinuo.

Las ecuaciones seguidas para realizar esta estimación se recogen en el apéndice 2.

### 6.2.6 Factor de severidad

Para comparar los diferentes procesos se utiliza el factor de severidad, que relaciona la temperatura de reacción y el tiempo de cada experimento. Esto permite comprender el efecto de los parámetros de reacción sobre el carbonizado producido. Se calcula siguiendo la ecuación 6.1 como se expuso anteriormente en el capítulo 4.

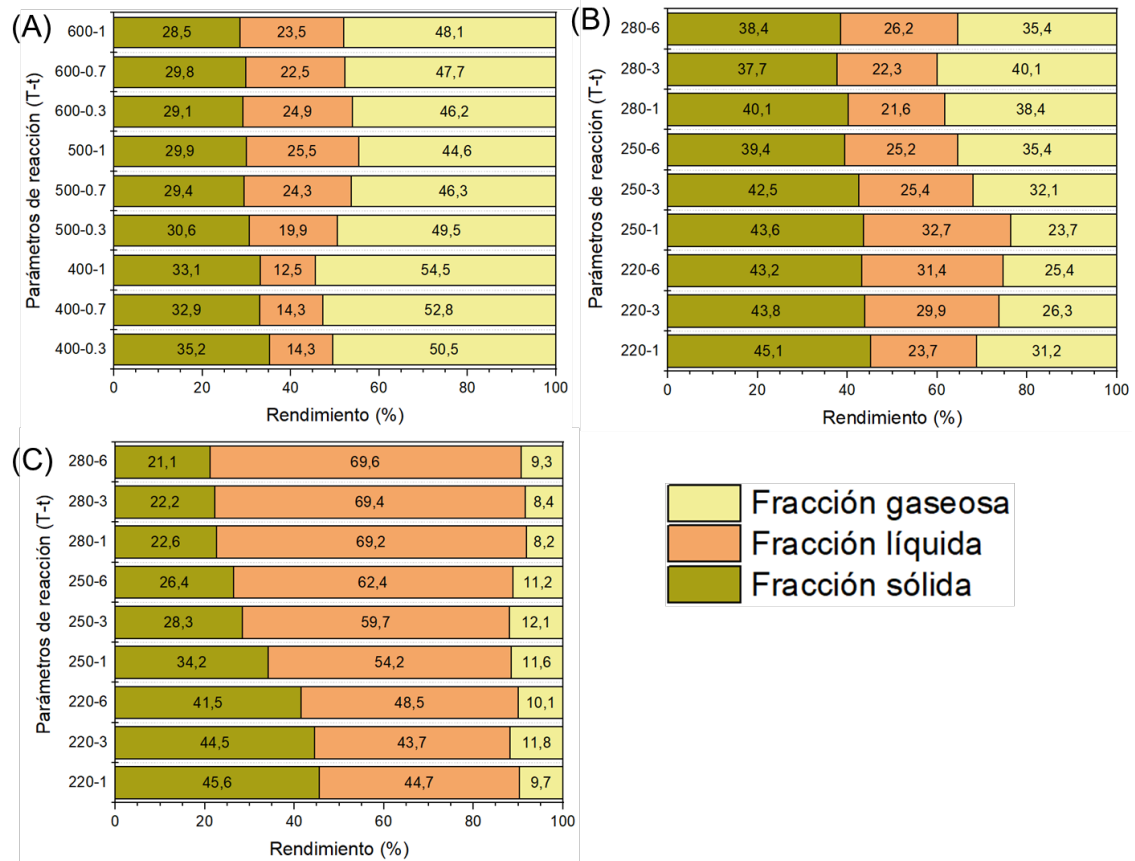
$$R = \log \left( t * \exp \left( \frac{T - 100}{14.75} \right) \right) \quad (6.1)$$

Cuanto mayor sea el factor de severidad, menor será el rendimiento de la fracción sólida debido a la mayor degradación de los componentes de la biomasa.

## 6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.3.1 Rendimiento de productos

La distribución de los rendimientos en las tres fracciones (sólida, líquida y gaseosa) producidas durante los tres tratamientos llevados a cabo (pirólisis, torrefacción y HTC) en diferentes condiciones de reacción, se representan en la figura 6.2. Aquí se ve cómo dependiendo del tratamiento realizado se maximiza una fracción u otra. Por ejemplo, en pirólisis la fracción gaseosa presenta una importante contribución al total con una composición que permite que estos gases puedan ser aprovechados para las necesidades energéticas de una planta a gran escala [11]. Este porcentaje es menor en torrefacción y mucho más bajo en HTC. Además, en estos dos tratamientos la composición de esta corriente gaseosa está compuesta principalmente por CO<sub>2</sub>, lo que hace que no sea útil como producto energéticamente aprovechable [12,13].

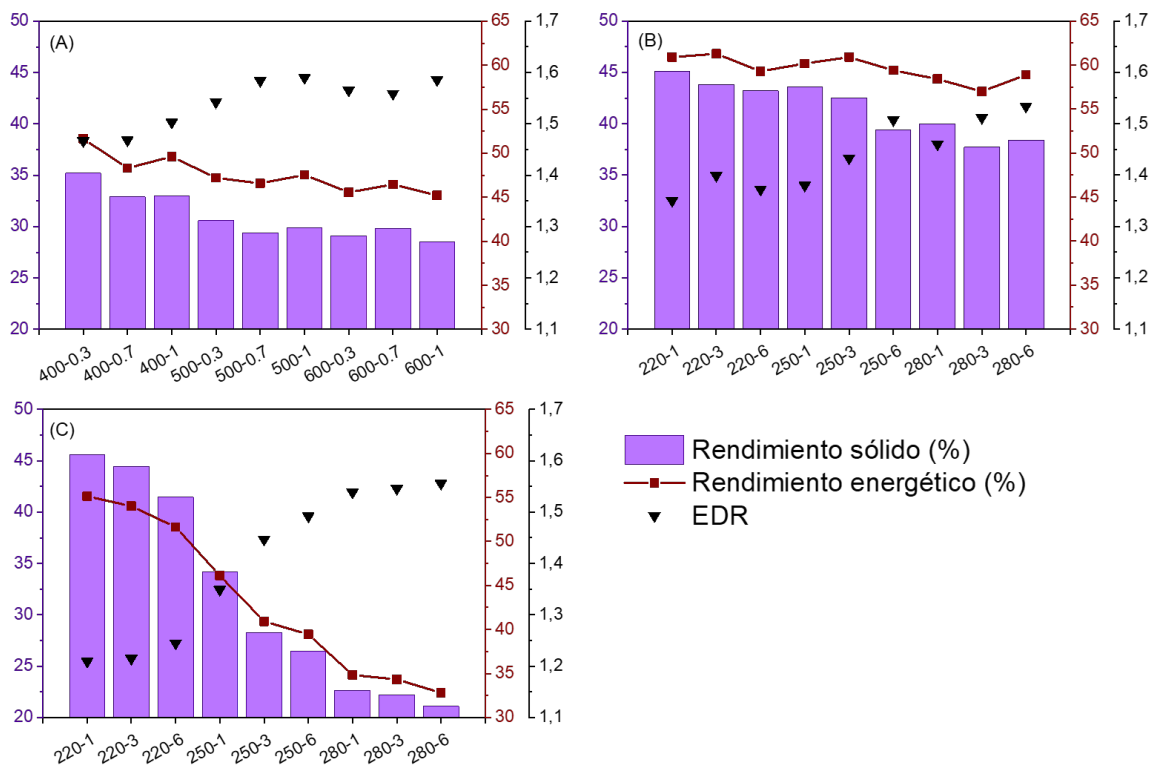


**Figura 6.2. Distribución de rendimientos de las fracciones sólida, líquida y gaseosa a las diferentes condiciones de reacción. (A) pirólisis; (B) torrefacción; (C) HTC**

En todos los casos, el rendimiento de la fracción sólida se reduce conforme aumenta la severidad del tratamiento. El rendimiento de la fracción líquida presenta un comportamiento variable dependiendo del tratamiento. En el caso de la pirólisis sigue una tendencia creciente al aumentar la severidad del proceso. Esta tendencia es aún más pronunciada en el caso de HTC. Sin embargo, para la torrefacción no se aprecia una tendencia clara. Estos resultados tan variables pueden asociarse a errores de medida en la toma de muestra de la fracción líquida.

Puesto que en este capítulo el objetivo principal que se persigue es la caracterización del producto sólido, en la figura 6.3 se representa el rendimiento de la fracción sólida junto con el rendimiento energético, y el ratio de densificación energética para cada uno de los tratamientos. Esto permite

evaluar la disminución en ambos rendimientos con el aumento de la severidad del proceso.



**Figura 6.3. Distribución de los rendimientos energético y de la fracción sólida junto con el ratio de densificación energética. (A) pirólisis; (B) torrefacción; (C) HTC**

Globalmente, en todos los tratamientos estudiados se reduce el rendimiento de la fracción sólida a medida que aumenta la severidad del proceso. Sin embargo, aunque para la torrefacción y la pirólisis el rendimiento sólido sigue una tendencia ligeramente descendente, los valores de estos rendimientos, en ambos tratamientos, son inferiores a los obtenidos por otros autores con parámetros de reacción similares [14,15]. Por otro lado, aunque el comportamiento en el tratamiento HTC es análogo a los otros dos tratamientos, en este caso la caída de los rendimientos sólidos con el aumento de la severidad del proceso es mucho más acusada, obteniendo resultados similares a los encontrados en la literatura [16]. Es importante destacar que hay varios factores que pueden influir en estos resultados como el tipo de reactor, las condiciones de operación o el tamaño de muestra, entre otros.



A la severidad más baja, el tratamiento de pirólisis es el que menores rendimientos de la fracción sólida presenta (35.2%), mientras que el de HTC muestra los más elevados (45.6%). Estos datos son coherentes con la reducción en materia volátil de la muestra (ver tabla 6.1), incrementándose por tanto, el contenido energético de la muestra a las distintas severidades de los procesos [17]. La mayor variación se observa en HTC, donde la severidad presenta una gran influencia sobre la cantidad de producto sólido que se obtiene. Esto se debe a las mejores propiedades hidrolíticas del agua al aumentar la temperatura, siendo capaz de degradar fácilmente la celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa, quedando la mayor parte de sus componentes disueltos en el agua de proceso [18]. Si nos fijamos en los valores de EDR, que relaciona el poder calorífico de cada carbonizado con el inicial de la biomasa, para los hidrochares, este comienza siendo muy bajo, debido a la menor carbonización sufrida, pero a medida que aumenta la severidad del proceso, fundamentalmente por la temperatura de operación, se incrementan hasta casi alcanzar los valores correspondientes a la pirólisis. Para esta última, así como para la torrefacción, los incrementos son muy ligeros, indicando que el grado de carbonización sufrido por la muestra no varía mucho con la severidad del proceso. Las diferencias de EDR entre los carbonizados obtenidos a las condiciones menos severas y el obtenido a la mayor severidad son de un 8% en pirólisis, un 14% en torrefacción y un 29% en HTC. Esto indica que la mayor densificación energética se consigue con el proceso de HTC. Sin embargo, si unimos el rendimiento másico con el incremento del poder calorífico podemos comparar los carbonizados en función de su rendimiento energético. En este caso la torrefacción presenta los valores más elevados, cercanos al 60% en todos los casos. La pirólisis, con valores entre el 51 y el 45%, también concentra gran parte del contenido energético. Por el contrario, el proceso de HTC muestra una disminución desde el 55 hasta el 33% en este parámetro, como consecuencia de la caída del valor de MY con la severidad, que no se ve compensada con el mayor incremento en poder calorífico [19].

### 6.3.2 Análisis químico

Los resultados del análisis inmediato, elemental y poder calorífico tanto de la muestra inicial como de los carbonizados obtenidos en los distintos tratamientos se presentan en la tabla 6.1. Estos análisis son los más comunes para determinar la calidad de un combustible sólido. Los resultados se dan en porcentaje en base seca <sup>(a)</sup>. El carbono fijo en el análisis inmediato y el oxígeno en el análisis elemental se calculan por diferencia <sup>(b)</sup>.

En los 3 procesos (pirólisis, torrefacción y HTC) se ve una tendencia decreciente en el contenido de materia volátil (MV) en las muestras, así como un aumento en el porcentaje en carbono fijo (CF) cuando aumenta la severidad, característica típica de los procesos de carbonización. Es importante destacar que un contenido alto en MV disminuye la eficiencia energética y hace que aumenten las emisiones durante la combustión [20]. Para la pirólisis, que presenta el mayor grado de carbonización, los valores de CF varían de 67.10 a 78.48% y los de MV de 26.78 a 13.06%. En este caso, el valor para las cenizas es bastante superior al del resto de tratamientos. Esto es algo normal, pues al haber una mayor pérdida de volátiles, la materia inorgánica se concentra en el sólido formando parte de las cenizas [21]. Para la torrefacción, el porcentaje en cenizas no es tan elevado, aunque sí se va incrementando con el aumento de la severidad, debido a la mayor carbonización. En este caso el porcentaje en CF aumenta en menor medida, pasando de un 53.05 a un 62.25%. En HTC el porcentaje de cenizas se mantiene más o menos constante en torno a 2% para todos los ensayos, sin tener en cuenta la severidad, debido a que, al tratarse de un proceso con agua, gran parte de la materia inorgánica de la biomasa queda disuelta como sales en el agua de proceso [22]. En este tratamiento se produce un mayor incremento en el porcentaje de CF al aumentar la severidad del proceso (pasando de 19.97 a 55.48%), sin embargo, estos valores son mucho más bajos que los obtenidos para los tratamientos en seco.

Tabla 6.1. Análisis inmediato, elemental y de poder calorífico (PCS) de las muestras

Test	Análisis inmediato (%)				Análisis elemental (%) <sup>a</sup>					PCS (MJ/kg)
	Hum.	MV <sup>a</sup>	CF <sup>a,b</sup>	Cen. <sup>a</sup>	C	H	N	O <sup>b</sup>	S	
OP	6.20	79.91	17.31	2.78	48.15	5.74	0.39	45.67	0.05	19.19
P_400-0.3	4.84	26.78	67.10	6.13	76.12	3.24	0.99	19.62	0.03	28.15
P_400-0.7	3.87	26.36	67.24	6.40	76.33	3.14	0.95	19.56	0.02	28.18
P_400-1	3.99	26.27	67.02	6.71	77.70	3.18	0.98	18.12	0.02	28.84
P_500-0.3	3.76	20.11	72.57	7.33	80.83	2.67	1.02	15.46	0.02	29.60
P_500-0.7	3.77	19.16	72.41	8.43	82.94	2.60	0.54	13.91	0.01	30.39
P_500-1	3.37	16.74	76.20	7.06	83.32	2.52	0.74	13.41	0.01	30.51
P_600-0.3	4.12	13.74	77.24	9.02	84.20	1.88	0.65	13.26	0.006	30.04
P_600-0.7	4.37	12.96	77.38	9.66	84.80	1.58	0.69	12.92	0.008	29.92
P_600-1	4.12	13.06	78.48	8.46	85.20	1.83	0.56	12.40	0.009	30.43
T_220-1	3.22	44.49	53.05	2.46	63.67	5.67	2.47	28.17	0.02	25.91
T_220-3	3.73	41.78	54.86	3.37	66.95	5.28	2.16	25.59	0.02	26.85
T_220-6	3.66	41.61	54.97	3.41	68.7	4.28	1.84	25.14	0.04	26.33
T_250-1	4.08	41.42	55.92	2.66	69.72	4.10	0.73	25.43	0.02	26.48
T_250-3	4.18	41.19	57.02	1.78	71.22	4.33	1.01	23.42	0.02	27.49
T_250-6	4.20	37.52	59.59	2.89	73.65	4.62	0.84	20.87	0.02	28.93
T_280-1	4.39	34.61	61.69	3.70	73.74	3.90	0.78	21.56	0.02	28.02
T_280-3	4.05	33.67	61.80	4.52	75.74	3.99	0.59	19.66	0.02	29.01
T_280-6	4.41	33.62	62.25	4.13	76.4	4.06	0.93	18.59	0.02	29.43
H_220-1	4.34	77.80	19.97	2.23	59.16	5.30	0.3	35.22	0.02	23.21
H_220-3	6.53	76.39	21.46	2.15	59.30	5.32	0.48	34.88	0.02	23.31
H_220-6	3.49	65.90	32.04	2.06	60.35	5.39	0.55	33.68	0.03	23.89
H_250-1	3.98	62.07	35.35	2.58	64.73	5.42	0.46	29.37	0.02	25.89
H_250-3	2.82	50.32	47.38	2.31	69.86	5.03	0.89	24.16	0.06	27.76
H_250-6	3.44	48.05	49.90	2.05	71.67	5.05	1.13	22.09	0.06	28.63
H_280-1	3.24	46.61	50.91	2.48	73.29	5.22	0.66	20.8	0.03	29.53
H_280-3	3.63	44.93	52.83	2.24	73.78	5.10	1.33	19.74	0.05	29.66
H_280-6	2.91	42.33	55.48	2.18	74.86	4.88	1.18	19.04	0.04	29.86

Respecto al análisis elemental, para los tres tratamientos se observa la misma tendencia, aunque en distinta medida. Con el aumento de la severidad en cada proceso, se incrementa el porcentaje en carbono, de acuerdo con la carbonización llevada a cabo, y la consecuente reducción en oxígeno y nitrógeno debido a la pérdida de MV [23]. Esto no sucede exactamente así en HTC, donde se aprecia un ligero incremento en el porcentaje de nitrógeno, debido posiblemente al aumento de aromaticidad en el hidrochar a mayores temperaturas [24]. La concentración del carbono se da en diferente medida en cada tratamiento por las diferentes reacciones que tienen lugar. Para HTC este aumento es mayor debido principalmente a las reacciones químicas de deshidratación y descarboxilación de los productos hidrolizados, lo que hace que el contenido en carbono aumente y el de oxígeno se reduzca, ambos de manera ligeramente más pronunciada que para los otros dos tratamientos [25]. Para todos los tratamientos térmicos, se sabe que, de forma general, con el incremento en la severidad de los parámetros de reacción, el contenido en carbono aumenta [26].

El poder calorífico (PCS) de todos los carbonizados se incrementa debido principalmente al aumento en el porcentaje en carbono [27]. Es destacable el incremento en el PCS de las muestras con el aumento de la severidad del proceso. En HTC se observan las mayores diferencias entre las condiciones más y menos severas, con un incremento del 22.3%. Para los tratamientos de torrefacción y pirólisis este aumento es de un 12% y un 7.5%, respectivamente. Los poderes caloríficos de los carbonizados de pirólisis se encuentran en torno a 30 MJ/kg para todos los ensayos. Con esto, se puede concluir que el tiempo y la temperatura de reacción en pirólisis no son un factor clave en la mejora de los carbonizados, mientras que para HTC sí se notan cambios más importantes. En este caso el incremento se da desde los 23 MJ/kg hasta los 30 MJ/kg, indicando mayor importancia en la severidad, sobre todo con el aumento de la temperatura de reacción, posiblemente debido a que se produce una hidrólisis más activa de los componentes estructurales de la biomasa junto con el incremento de productos intermedios que aumentan dicho poder calorífico [28]. Se ve que el incremento en el poder calorífico ocurre con

el aumento del contenido en carbono en las muestras, existiendo una correlación entre PCS y la desoxigenación de las muestras [25].

### 6.3.3 Parámetros de combustión

El análisis térmico es una técnica útil para evaluar el comportamiento de un combustible durante el proceso de combustión. Los resultados aquí obtenidos proporcionan información importante como puede ser: las temperaturas a las cuales comienza y termina la combustión ( $T_i$  y  $T_b$ , respectivamente), la temperatura de máxima reactividad ( $T_p$ ), la cantidad de masa perdida durante la combustión, la cantidad de cenizas remanente, etc. Algunos de estos parámetros relacionados con el comportamiento de combustión de las muestras se presentan en la tabla 6.2. Los índices de ignición ( $D_i$ ) y de combustión ( $C_i$ ) se han calculado con el resto de los parámetros incluidos en esta tabla, como se indicó previamente en la metodología.

Los resultados mostrados en esta tabla indican diferentes tendencias. En primer lugar, en la temperatura de ignición. Para el tratamiento de pirólisis estas temperaturas varían entre un mínimo de 392.95 °C y un máximo de 431.41 °C. Estas temperaturas de ignición se corresponden con las condiciones de reacción menos severas y más severas, respectivamente. Para la torrefacción estas  $T_i$  varían entre 340.63 °C y 363.32 °C, correspondiéndose con las condiciones de trabajo menos severas y más severas, respectivamente. Para HTC la tendencia creciente se conserva, pero en este caso se pasa de 304.68 °C hasta 365.38 °C y no se corresponden con las condiciones extremas. Las menores temperaturas de ignición para HTC están relacionadas con el mayor contenido en MV de los hidrochares respecto a los otros chares (ver tabla 6.1), ya que esta hace que el inicio de la combustión se produzca antes porque es más fácil [29]. En general, en los otros tratamientos también se produce este comportamiento, ya que el aumento de la  $T_i$  a medida que aumenta la severidad del proceso se debe a que el contenido en MV es cada vez menor.

**Tabla 6.2. Parámetros de combustión de los carbonizados obtenidos en los distintos tratamientos y variedad de condiciones de operación**

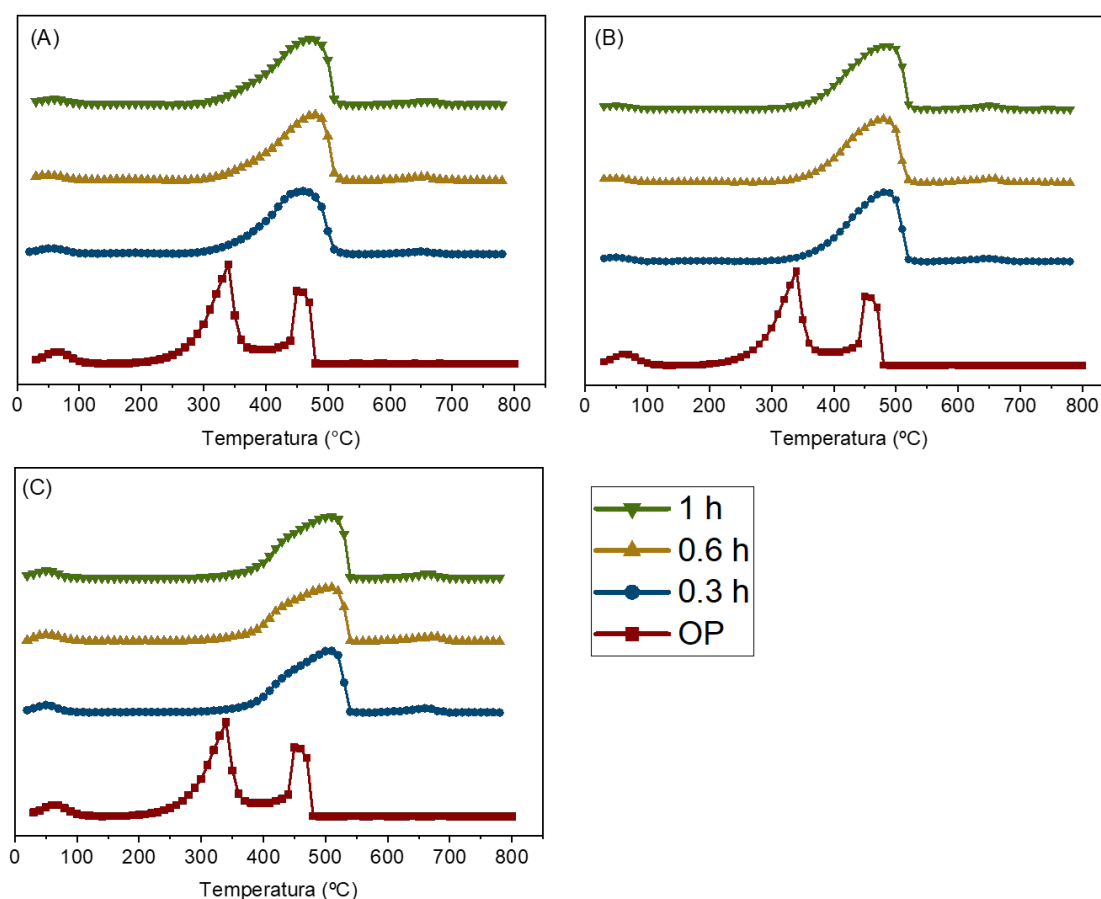
Test	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	DTG <sub>max</sub> (%/min)	DTG <sub>med</sub> (%/min)	D <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>
P_400-0.3	392.95	461.34	505.83	15.56	3.09	0.039	6.16E-07
P_400-0.7	406.98	477.95	509.11	16.23	2.99	0.038	5.75E-07
P_400-1	399.24	470.99	509.55	16.02	3.12	0.039	6.15E-07
P_500-0.3	417.99	484.63	515.73	17.58	3.19	0.040	6.22E-07
P_500-0.7	416.41	479.88	515.24	16.53	3.95	0.039	7.31E-07
P_500-1	420.29	487.41	518.44	16.44	3.22	0.038	5.78E-07
P_600-0.3	432.72	510.65	533.61	15.92	3.08	0.033	4.91E-07
P_600-0.7	426.56	510.20	534.81	13.90	2.89	0.029	4.13E-07
P_600-1	431.41	505.84	534.48	15.98	3.09	0.034	4.96E-07
T_220-1	343.97	445.26	503.59	15.47	3.27	0.046	8.49E-07
T_220-3	340.63	421.57	482.69	19.11	3.37	0.061	1.15E-06
T_220-6	355.81	448.07	494.84	19.85	3.28	0.056	1.04E-06
T_250-1	342.55	432.52	498.68	22.18	3.23	0.068	1.22E-06
T_250-3	346.16	434.91	492.6	17.59	3.27	0.054	9.74E-07
T_250-6	347.70	425.03	503.51	16.86	3.24	0.053	8.97E-07
T_280-1	360.76	441.82	497.91	17.22	3.20	0.050	8.50E-07
T_280-3	355.65	431.98	502.16	15.96	3.26	0.047	8.19E-07
T_280-6	363.32	444.40	498.85	17.43	3.18	0.049	8.42E-07
H_220-1	309.19	325.55	522.65	40.25	4.75	0.178	3.83E-06
H_220-3	308.28	327.19	515.92	35.85	4.46	0.161	3.26E-06
H_220-6	306.08	468.42	494.41	24.68	3.51	0.077	1.87E-06
H_250-1	304.68	321.89	512.58	25.36	3.58	0.118	1.91E-06
H_250-3	358.57	451.18	484.22	30.43	4.54	0.085	2.22E-06
H_250-6	356.88	453.06	516.85	39.51	4.77	0.110	2.86E-06
H_280-1	365.38	454.28	492.54	36.50	4.84	0.096	2.69E-06
H_280-3	356.87	439.92	505.94	39.58	4.86	0.112	2.99E-06
H_280-6	364.77	430.58	509.12	36.23	4.63	0.105	2.48E-06

La temperatura de burnout ( $T_b$ ) se va incrementando ligeramente en el tratamiento de pirólisis, pasando de 505.83 °C a 534.48 °C del tratamiento menos severo al más severo. Estos valores, mayores para la pirólisis que para el resto de tratamientos, se deben principalmente a la mayor masa residual de producto que hace que se extienda el proceso de reacción [30]. Cuanto mayor es el valor de  $T_b$  significa que el proceso de combustión requiere mayores temperaturas, y tiempos de residencia más largos, y puede ser un indicador de la reactividad de la biomasa [30,31]. Para el proceso de torrefacción, esta temperatura no presenta variaciones significativas, encontrándose en el rango de los 500 °C  $\pm$  5 °C en todos los experimentos. En HTC la variación es algo superior, entre 484.22 °C y 522.65 °C, pero sin seguir una tendencia clara. Es interesante destacar la variación en la máxima velocidad de pérdida de peso entre los tratamientos térmicos en seco y el tratamiento térmico en húmedo. Para la pirólisis y la torrefacción los valores de  $DTG_{max}$  se encuentran entre 15 y 20 %/min, mientras que para HTC estos valores varían entre 25 y 40 %/min, aunque estando la mayoría en el rango entre 35 y 40 %/min, con una  $DTG_{med}$  también superior a los otros dos, en torno a 5 %/min. Esto indica que la velocidad de pérdida de masa para los hidrochares es superior a los chares de pirólisis y torrefacción, debido otra vez a la mayor cantidad de MV. Teniendo en cuenta el índice de ignición se ve claramente como los correspondientes a HTC presentan los valores más elevados, seguidos de la torrefacción y por último la pirólisis. Esto indica que para los hidrochares es más fácil iniciar la combustión, mientras que, para los chares, en especial los obtenidos por pirólisis esto es más complicado, aunque indican una mayor estabilidad del mismo modo. El  $D_i$  indica lo fácil o difícil que es iniciar la combustión, por lo tanto, depende principalmente de la  $T_i$  y la  $DTG_{max}$ . Por tanto, cuanto menor sea la  $T_i$ , más fácil será la ignición de un combustible, y cuanto mayor sea la  $DTG_{max}$ , más rápida será esta combustión [32]. Los índices de combustión también son mejores para los hidrochares, mostrando mejores características de combustión. Los peores índices de combustión los vuelve a presentar la pirólisis, por la mayor cantidad de material incombustible [33]. El  $C_i$  es uno de los mejores parámetros para describir las propiedades globales de la combustión mediante TGA. También para integrar las características de la ignición, la pérdida de masa o

cuándo termina el proceso de combustión [34].  $C_i$  permite comparar diferentes combustibles. Cuanto más elevado sea este valor, más vigorosamente se quemarán las muestras, lo que muestra un mejor rendimiento de la combustión [35].

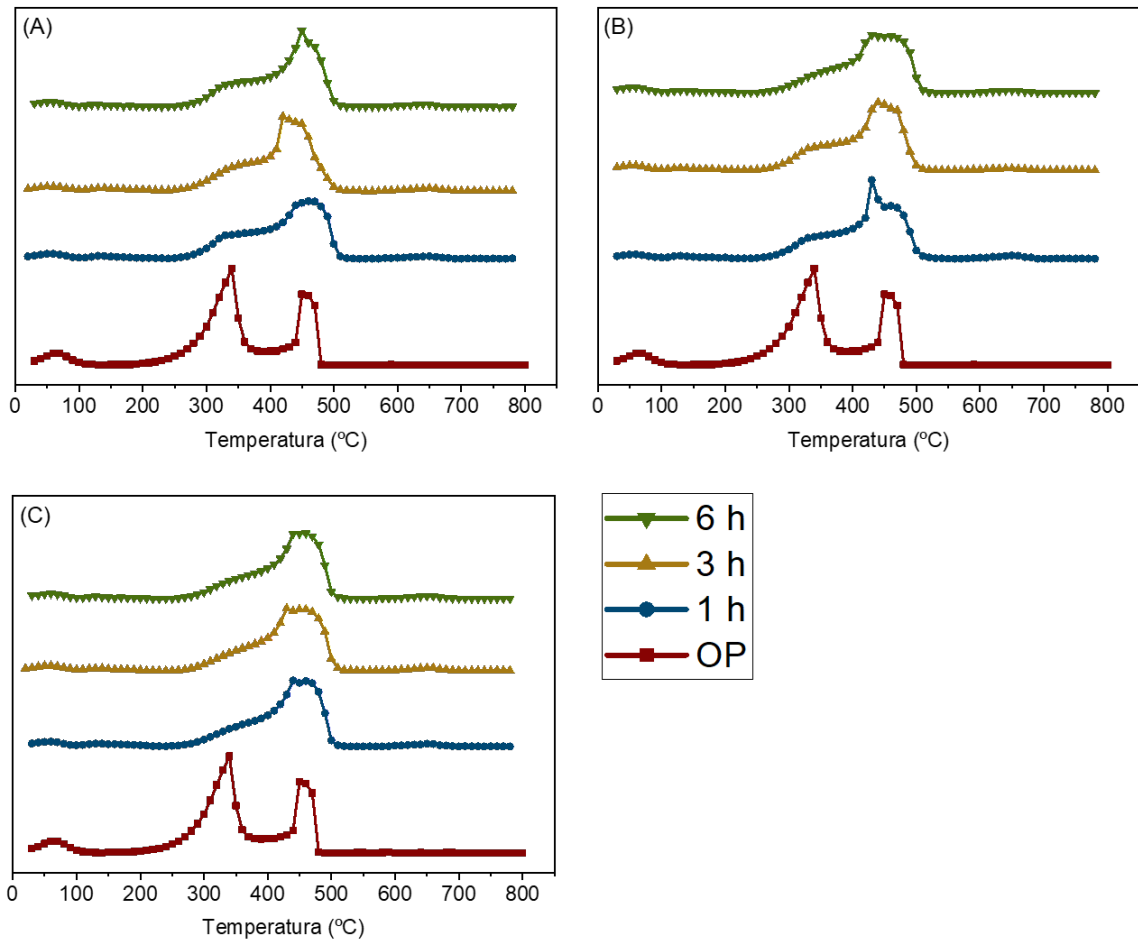
### 6.3.4 Análisis termogravimétrico

Los perfiles termogravimétricos normalizados de las muestras obtenidas en los tratamientos de pirólisis, torrefacción y carbonización hidrotérmal en las diferentes condiciones de operación (T-t) se representan en las figuras 6.4 – 6.6.

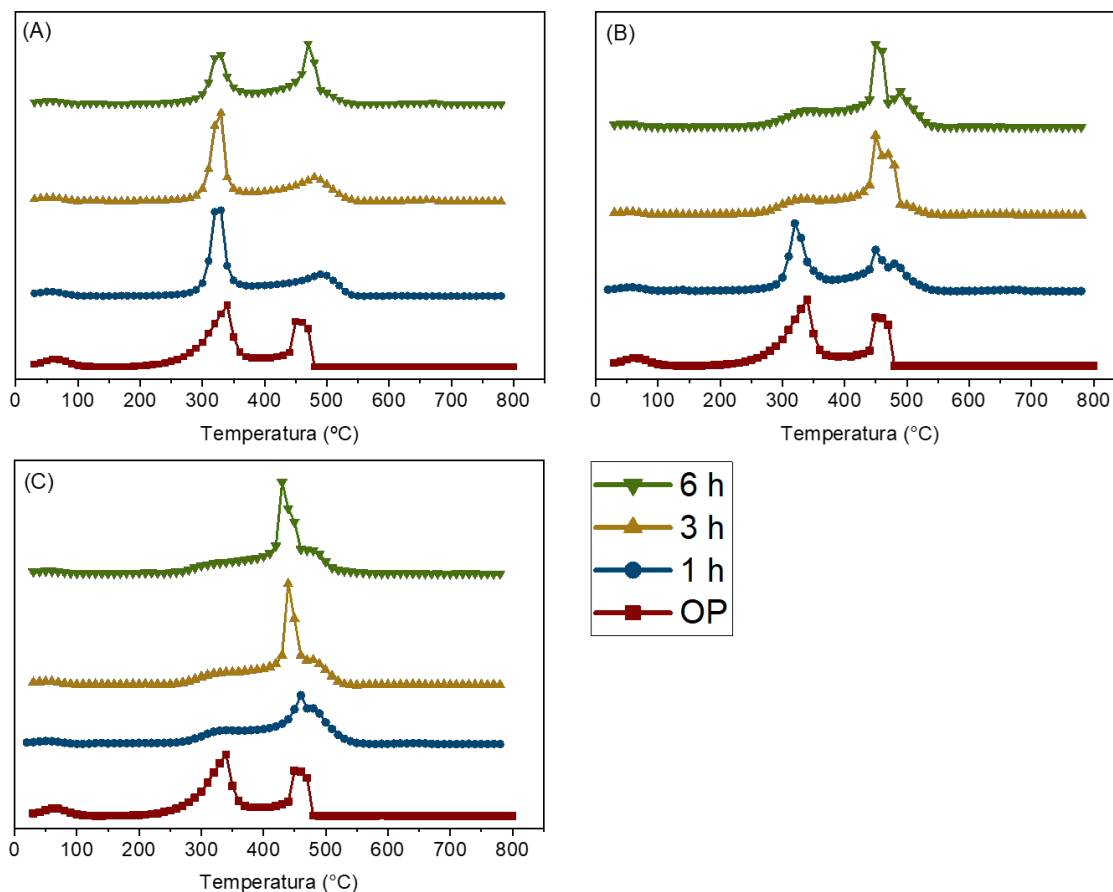


**Figura 6.4. Perfiles termogravimétricos normalizados (DTG) de las muestras para el tratamiento de pirólisis a las diferentes temperaturas de reacción. (A) 400 °C, (B) 500 °C, (C) 600 °C**





**Figura 6.5. Perfiles termogravimétricos normalizados (DTG) de las muestras para el tratamiento de torrefacción a las diferentes temperaturas de reacción. (A) 220 °C, (B) 250 °C, (C) 280 °C**



**Figura 6.6. Perfiles termogravimétricos normalizados (DTG) de las muestras para el tratamiento de HTC a las diferentes temperaturas de reacción. (A) 220 °C, (B) 250 °C, (C) 280 °C**

En estos perfiles se ve cómo los chares obtenidos en pirólisis (Fig. 6.4) presentan una forma similar entre ellos, con ligeras variaciones debidas a la severidad del proceso. En los perfiles de torrefacción (Fig. 6.5), la pérdida de masa comienza a menores temperaturas y se extiende durante un periodo de tiempo mayor, pero de la misma forma que antes, todos los perfiles son similares. Por el contrario, para HTC (Fig. 6.6) existen cambios sustanciales entre los diferentes hidrochares. Aquellos obtenidos a una temperatura de reacción de 220 °C y el obtenido a 250 °C y 1 hora, presentan un primer pico de pérdida de masa a una temperatura mucho más baja (entre 310 y 330 °C aproximadamente) que el resto (entre 420 y 480 °C). Para estos últimos hidrochares, este primer pico se transforma en un hombro. Esto indica que la modificación de los parámetros de reacción en el tratamiento de HTC da como resultado una variación importante en los hidrochares relativo a cómo se

---

comportan durante la combustión. Sin embargo, los perfiles de los chares son similares sin importar las condiciones de tratamiento.

Comparando los perfiles obtenidos para los chares con el perfil de la poda de olivo original se pueden sacar algunas conclusiones. El primer pico que se aprecia en el perfil de OP se corresponde con la degradación mayoritaria de la celulosa y hemicelulosa contenida en la muestra, mientras que el segundo pico puede ser debido fundamentalmente a la descomposición de la lignina presente junto con el char restante [36]. Esto indica que la severidad en cada uno de los tratamientos permite la degradación de estos componentes en mayor o menor medida. Por ejemplo, en el tratamiento de pirólisis, para todos los chares se aprecia un solo pico principal de degradación en un rango de temperaturas entre 350 y 550 °C. Esto indica que tras este tratamiento prácticamente se degrada toda la celulosa y hemicelulosa presente en la biomasa, siendo la lignina el componente que permanece en mayor medida. Algo parecido sucede en torrefacción, pero en este caso, el primer pico del perfil de la poda de olivo ahora se puede ver como un hombro en los perfiles de los chares torrefactos. Esto puede ser debido a que la severidad en este tratamiento no es suficiente para degradar completamente la celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa, quedando parte de ellos en el char, que podemos ver en el hombro previo al pico principal. Para HTC esto se ve de manera más clara, ya que los tres primeros ensayos, los menos severos (a 220 °C), sí presentan el primer pico de descomposición, pero conforme se aumenta la severidad del proceso este pico se transforma en un hombro y el pico principal se mueve hacia la derecha, mostrando que posiblemente temperaturas de reacción superiores a 250 °C son suficientes en HTC para degradar en gran medida estos polisacáridos como se observó en trabajos previos [13].

La tabla 6.3 muestran los parámetros termogravimétricos de cada carbonizado que no han sido evaluados anteriormente.

Tabla 6.3. Datos termogravimétricos obtenidos de los perfiles TG/DTG

Test	Rango T °C	DTG <sub>max</sub> %/min	TG %	Rango T °C	DTG <sub>max</sub> %/min	TG %
OP	210-380	14.81	57.52	430-500	21.13	27.80
P_400-0.3	240-550	15.53	83.93	560-710	0.74	2.32
P_400-0.7	260-530	16.23	80.38	560-710	0.98	2.85
P_400-1	260-540	15.98	85.53	560-720	0.89	2.76
P_500-0.3	280-540	17.89	86.77	565-700	0.88	2.59
P_500-0.7	260-550	16.50	82.73	570-710	1.07	3.22
P_500-1	295-540	16.42	84.61	570-710	0.96	2.88
P_600-0.3	285-560	15.87	83.12	575-720	1.08	3.24
P_600-0.7	270-560	13.90	78.62	575-720	1.25	3.70
P_600-1	280-550	15.98	85.61	580-715	1.05	3.10
T_220-1	235-360	5.93	17.41	360-530	14.65	71.42
T_220-3	235-370	6.69	21.01	370-530	18.04	68.48
T_220-6	240-365	6.29	19.08	365-525	16.39	67.59
T_250-1	240-360	5.43	15.14	360-525	21.25	70.91
T_250-3	230-370	6.01	19.52	370-530	17.54	69.51
T_250-6	235-375	5.52	18.45	375-530	16.86	70.13
T_280-1	235-375	5.48	16.56	375-530	17.22	70.22
T_280-3	235-375	5.64	16.32	375-530	15.89	73.27
T_280-6	235-380	5.95	19.19	380-530	17.43	66.67
H_220-1	255-365	39.68	49.67	365-565	8.89	46.40
H_220-3	245-365	35.73	44.19	365-545	9.61	44.72
H_220-6	225-375	20.87	38.53	375-550	24.81	52.60
H_250-1	240-375	25.36	40.97	375-555	21.77	54.45
H_250-3	240-385	5.77	30.43	385-540	28.17	63.46
H_250-6	240-390	5.98	28.45	390-555	39.51	69.97
H_280-1	250-390	5.63	27.61	390-565	36.50	68.77
H_280-3	245-380	4.84	22.22	380-540	39.74	72.01
H_280-6	255-380	3.98	20.52	380-550	36.23	76.11

Para cada rango de temperatura en función de la descomposición que tiene lugar, se ha obtenido la máxima velocidad de pérdida de masa ( $DTG_{max}$ ) y el porcentaje de masa perdido (TG). Esto permite evaluar el comportamiento térmico y las características de cada char durante la combustión. El primer pico de cada uno de los perfiles se corresponde con la pérdida de humedad y no se ha tenido en cuenta en la tabla 6.3. En la segunda región, la pérdida de masa principal se debe a la oxidación y la eliminación de materia volátil, mientras que la tercera es la correspondiente a la oxidación del char restante una vez que se ha eliminado la materia volátil [37]. Como se ve en los datos recogidos en esta tabla, así como en los perfiles de las figuras 6.4 a 6.6, los rangos de temperatura a los cuales se producen las pérdidas de masa varían en función del tratamiento térmico estudiado. También lo hace el porcentaje de masa perdida en cada caso. Para el tratamiento de pirólisis se ha considerado en la primera etapa el conjunto del hombro inicial y el pico principal, por lo que la pérdida de masa es superior en este caso. En los otros dos tratamientos es más sencillo diferenciar las dos etapas durante la combustión. Primero se produce la combustión debido a la liberación de volátiles, a temperaturas más bajas. En todos los casos este primer rango comienza a temperaturas entre 230 y 290 °C. A continuación, se lleva a cabo la combustión del carbono fijo que para torrefacción y HTC se lleva a cabo a temperaturas entre 360 y 560 °C. En el caso de los chares de pirólisis la combustión de MV y CF se lleva a cabo en una sola etapa siguiendo la información de los perfiles termogravimétricos, por lo que se representa en un solo rango. A temperaturas entre 560 y 720 °C se aprecia un último pico de combustión para los chares de pirólisis, que como se ha comentado previamente se debe a la combustión del char remanente de la combustión principal.

### 6.3.5 Estudio energético

En la tabla 6.4 están representados los diferentes parámetros evaluados en este estudio. Estos son: la energía necesaria para reducir el contenido en humedad hasta el 10% para los tratamientos en seco ( $E_s$ ); la energía consumida en el reactor durante el período de reacción ( $E_r$ ); y el contenido energético de las muestras sólidas obtenidas ( $E_m$ ). Todos los parámetros están

referidos a la energía (MJ) por kg de char o hidrochar producido. Se ha seleccionado el caudal de 0.15 kg/h ya que es el que mejores resultados aporta, sin embargo, los resultados obtenidos a partir de los otros dos caudales evaluados se pueden ver en el anexo II.

Los datos aquí obtenidos no se pueden extrapolar a un estudio a nivel industrial ya que se utilizaron reactores relativamente grandes para obtener una cantidad de producto muy pequeña. Del mismo modo, solo se ha tenido en cuenta el contenido energético de la fase sólida para los tres tratamientos, reduciendo el rendimiento global que se podría aprovechar. En pirólisis y torrefacción sería posible utilizar directamente como combustible, las fases líquida y gaseosa, ya que presentan contenido energético [38], pero para poder comparar con el proceso de HTC solamente se ha considerado el sólido. En este caso también sería posible tratar el agua de proceso de HTC para obtener productos químicos de alto valor añadido para otras aplicaciones mediante tratamientos de digestión anaerobia u oxidación húmeda entre otros [39,40]. Esto también generaría una corriente aprovechable en este tratamiento.

Para obtener los datos expuestos en la tabla 6.4 se utilizó la información obtenida directamente de los experimentos realizados. Los datos de poderes caloríficos junto con los rendimientos máxicos obtenidos de cada condición de reacción permiten el cálculo del contenido energético de los productos generados en cada uno de los ensayos. Estos valores son muy bajos debido a que la cantidad de muestra tratada es muy pequeña y los caudales de alimentación también son reducidos. Sin embargo, son datos interesantes a la hora de comparar los tres procesos aquí expuestos. Para los tratamientos de torrefacción y pirólisis es importante destacar que para el caudal de entrada seleccionado de 0.15 kg/h, será necesario utilizar una mayor energía como consecuencia del secado de la poda inicial hasta valores inferiores al 10% de humedad. Para la pirólisis estos valores se encuentran entre 1.89 y 2.34 MJ/kg de char generado, mientras que para la torrefacción estos valores van desde 1.48 a 1.77 MJ/kg de char. Este consumo no hay que tenerlo en cuenta en HTC, ya que no importa el contenido en humedad en este caso.

Tabla 6.4. Parámetros energéticos considerados para los diferentes tratamientos

	$E_s$ (MJ/kg char)	$E_r$ (MJ/kg char)	$E_m$ (MJ/kg char)	Factor de severidad
P_400-0.3	1.89	18.18	9.91	8.36
P_400-0.7	2.03	37.20	9.27	8.66
P_400-1	2.02	38.55	9.52	8.83
P_500-0.3	2.18	97.52	9.06	11.31
P_500-0.7	2.27	76.15	8.94	11.60
P_500-1	2.23	62.45	9.12	11.78
P_600-0.3	2.29	155.33	8.74	14.25
P_600-0.7	2.24	105.73	8.91	14.55
P_600-1	2.34	101.05	8.67	14.72
T_220-1	1.48	5.85	11.68	3.53
T_220-3	1.52	11.21	11.76	4.01
T_220-6	1.54	12.90	11.37	4.31
T_250-1	1.53	9.74	11.54	4.42
T_250-3	1.57	14.21	11.68	4.89
T_250-6	1.69	16.65	11.40	5.19
T_280-1	1.67	20.76	11.21	5.30
T_280-3	1.77	19.48	10.94	5.78
T_280-6	1.74	19.48	11.30	6.08
H_220-1	-	8.44	10.58	3.53
H_220-3	-	11.54	10.36	4.01
H_220-6	-	9.35	9.90	4.31
H_250-1	-	8.61	8.85	4.42
H_250-3	-	18.83	7.85	4.89
H_250-6	-	19.47	7.57	5.19
H_280-1	-	44.88	6.68	5.30
H_280-3	-	41.53	6.59	5.78
H_280-6	-	28.91	6.29	6.08

La energía requerida para llevar a cabo la reacción durante el proceso de pirólisis es mucho mayor que para los otros dos tratamientos, con valores entre 18.18 y 155.33 MJ/kg de char. Esto se debe a que el rendimiento sólido de este proceso es bajo. Los menores consumos energéticos se dan en el tratamiento de torrefacción, que se encuentran en un rango entre 5.85 y 20.76 MJ/kg char. Para HTC se encuentran entre 8.44 y 44.88 MJ/kg char.

Los mayores contenidos energéticos en las muestras por kilogramo de char producido ( $E_m$ ) se reflejan en las muestras torrefactadas para todas las condiciones de reacción evaluadas, con valores más o menos constantes variando entre 10.94 y 11.76 MJ/kg. A pesar de que los poderes caloríficos de los chares obtenidos son superiores para los sólidos de pirólisis (ver tabla 6.1), el mayor rendimiento sólido obtenido en torrefacción hace que sea más rentable, ya que por kg de char generado la cantidad de energía es superior en este caso. Para el caso de HTC, estos valores se reducen bastante conforme aumenta la severidad del proceso, ya que el rendimiento sólido baja considerablemente, lo que no puede ser compensado por el poder calorífico de los hidrochares, ofreciendo valores en tendencia decreciente con la severidad del proceso desde 10.58 hasta 6.29 MJ/kg. Para el proceso de torrefacción, estos valores se encuentran entre 11.76 y 10.94 MJ/kg.

Si restáramos a la cantidad de energía disponible en cada una de las muestras, el consumo energético que es necesario durante el tiempo de reacción, obtendríamos un valor con el que comparar los tres tratamientos, ya que las variables consideradas son las mismas. Tanto  $E_r$  como  $E_m$  son valores que varían en función de la severidad. Para todos los tratamientos, los ensayos realizados a menores severidades presentan los mejores resultados. Fijándonos en los resultados obtenidos en la tabla 6.4, podemos concluir que, en términos energéticos, el tratamiento más adecuado para este residuo es la torrefacción, que es donde se consume menos energía durante la reacción, obteniendo a su vez los valores más elevados en energía contenida en la muestra. Debido a la mayor severidad en el tratamiento de pirólisis, el consumo energético es mucho mayor, lo que indica que este tratamiento no sería viable energéticamente, y por tanto tampoco económicamente en un supuesto



---

escalado si tan solo se considera el sólido como producto energético. Para HTC tan solo los ensayos realizados a menores severidades presentan valores en los que se podría cubrir la demanda energética con el sólido producido.

#### **6.4 CONCLUSIONES**

La evaluación de tres tratamientos térmicos diferentes, dos en seco y uno en húmedo como son la pirólisis, la torrefacción y la carbonización hidrotermal permiten evaluar el comportamiento térmico de cada uno de los chares obtenidos. Se puede concluir que todos los tratamientos cambian la estructura inicial de la biomasa originando un producto carbonizado con propiedades similares a un lignito y por tanto susceptible de ser utilizado como combustible sólido. La pirólisis resulta ser el tratamiento que más concentra el carbono en los chares y por tanto hace que su poder calorífico sea superior, pero también concentra la materia inorgánica en mayor medida haciendo que estos productos presenten un contenido en cenizas mayor que en HTC y en torrefacción. Considerando el rendimiento sólido de cada tratamiento junto con el contenido energético en cada muestra, se destaca que en torrefacción se obtienen los mejores resultados. Del mismo modo, la comparativa energética destaca que la torrefacción es el tratamiento más rentable en términos energéticos, si solo consideramos la fase sólida como producto útil.

## 6.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers Manag* 2004;45:651–71. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8).
- [2] He C, Giannis A, Wang J-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl Energy* 2013;111:257–66. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2013.04.084>.
- [3] Park S-J, Bae J-S, Lee D-W, Ra HW, Hong J-C, Choi Y-C. Effects of Hydrothermally Pretreated Sewage Sludge on the Stability and Dispersibility of Slurry Fuel Using Pulverized Coal. *Energy & Fuels* 2011;25:3934–9. <https://doi.org/10.1021/ef200893p>.
- [4] Khan TA, Saud AS, Jamari SS, Rahim MHA, Park JW, Kim HJ. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy* 2019;130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.
- [5] Inyang MI, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2016;46:406–33. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>.
- [6] Lee J, Kim KH, Kwon EE. Biochar as a Catalyst. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;77:70–9. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>.
- [7] Liu Z, Quek A, Kent Hoekman S, Balasubramanian R. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 2013;103:943–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>.
- [8] Pattnaik D, Kumar S, Bhuyan SK. Biochar, a substitute for fossil fuels Related content Effect of carbonization temperatures on biochar formation of bamboo leaves n.d. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/178/1/012022>.

- 
- [9] Theppitak S, Hungwe D, Ding L, Xin D, Yu G, Yoshikawa K. Comparison on solid biofuel production from wet and dry carbonization processes of food wastes. *Appl Energy* 2020;272:115264. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115264>.
- [10] Olugbade TO. Biomass Torrefaction for the Production of High-Grade Solid Biofuels : a Review 2020.
- [11] Gómez N, Rosas JG, Cara J, Martínez O, Albuquerque JA, Sánchez ME. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. *J Clean Prod* 2016;120:181–90. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.082>.
- [12] Medic D, Darr M, Shah A, Potter B, Zimmerman J. Effect of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *ASABE Annu Int Meet* 2010;91:147–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.019>.
- [13] González-Arias J, Sánchez ME, Martínez EJ, Covalski C, Alonso-Simón A, González R, et al. Hydrothermal Carbonization of Olive Tree Pruning as a Sustainable Way for Improving Biomass Energy Potential: Effect of Reaction Parameters on Fuel Properties. *Processes* 2020;8:1201. <https://doi.org/10.3390/pr8101201>.
- [14] Kambo HS, Dutta A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Appl Energy* 2014;135:182–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.094>.
- [15] Sermyagina E, Saari J, Kaikko J, Vakkilainen E. Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *J Anal Appl Pyrolysis* 2015;113:551–6. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.012>.
- [16] Phan AN, Ryu C, Sharifi VN, Swithenbank J. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *J Anal Appl Pyrolysis* 2008;81:65–71. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.001>.
-

- [17] Titiladunayo IF, McDonald AG, Fapetu OP. Effect of temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a pyrolysis process. *Waste and Biomass Valorization* 2012;3:311–8. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9118-6>.
- [18] Reza MT, Uddin MH, Lynam JG, Hoekman SK, Coronella CJ. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Convers Biorefinery* 2014;4:311–21. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0115-9>.
- [19] Liu Z, Balasubramanian R. Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation. *Appl Energy* 2014;114:857–64. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.027>.
- [20] Duan L, Duan Y, Zhao C, Anthony EJ. NO emission during co-firing coal and biomass in an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor. *Fuel* 2015;150:8–13. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.110>.
- [21] Cantrell KB, Hunt PG, Uchimiya M, Novak JM, Ro KS. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour Technol* 2012;107:419–28. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>.
- [22] Smith AM, Singh S, Ross AB. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar. *Fuel* 2016;169:135–45. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.006>.
- [23] Nizamuddin S, Baloch HA, Griffin GJ, Mubarak NM, Bhutto AW, Abro R, et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;73:1289–99. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>.
- [24] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, Peng C, Xu B, Wang T, et al. Influence of temperature on nitrogen fate during hydrothermal carbonization of food

- waste. *Bioresour Technol* 2018;247:182–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.076>.
- [25] Krysanova K, Krylova A, Zaichenko V. Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat. *Fuel* 2019;256:115929. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115929>.
- [26] Reza MT, Wirth B, Lüder U, Werner M. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresour Technol* 2014;169:352–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.010>.
- [27] Sheng C, Azevedo JLT. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy* 2005;28:499–507.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2004.11.008>.
- [28] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2010;4:160–77.  
<https://doi.org/10.1002/bbb.198>.
- [29] Lu JJ, Chen WH. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Appl Energy* 2015;160:49–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.026>.
- [30] Barbanera M, Cotana F, Di Matteo U. Co-combustion performance and kinetic study of solid digestate with gasification biochar. *Renew Energy* 2018;121:597–605. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.076>.
- [31] Safar M, Lin BJ, Chen WH, Langauer D, Chang JS, Raclavska H, et al. Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. *Appl Energy* 2019;235:346–55.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.065>.
- [32] Zhang K, Zhang K, Cao Y, Pan W. Co-combustion characteristics and blending optimization of tobacco stem and high-sulfur bituminous coal based on thermogravimetric and mass spectrometry analyses. *Bioresour*

- Technol 2013;131:325–32.  
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.12.163>.
- [33] Yao Z, Ma X, Wang Z, Chen L. Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrochar with oil shale: A thermogravimetric analysis. *Appl Therm Eng* 2017;110:1420–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.063>.
- [34] Wang X, Hu Z, Deng S, Wang Y, Tan H. Kinetics investigation on the combustion of biochar in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere. *Environ Prog Sustain Energy* 2015;34:923–32. <https://doi.org/10.1002/ep.12063>.
- [35] Peng X, Ma X, Xu Z. Thermogravimetric analysis of co-combustion between microalgae and textile dyeing sludge. *Bioresour Technol* 2015;180:288–95. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.01.023>.
- [36] Sung YJ, Seo YB. Thermogravimetric study on stem biomass of *Nicotiana tabacum*. *Thermochim Acta* 2009;486:1–4.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.12.010>.
- [37] Magdziarz A, Wilk M. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. *Energy Convers Manag* 2013;75:425–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.016>.
- [38] Moreira R, dos Reis Orsini R, Vaz JM, Penteadó JC, Spinacé E V. Production of Biochar, Bio-Oil and Synthesis Gas from Cashew Nut Shell by Slow Pyrolysis. *Waste and Biomass Valorization* 2017;8:217–24.  
<https://doi.org/10.1007/s12649-016-9569-2>.
- [39] De la Rubia MA, Villamil JA, Rodríguez JJ, Mohedano AF. Effect of inoculum source and initial concentration on the anaerobic digestion of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge. *Renew Energy* 2018;127:697–704.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.002>.
- [40] Baskyr I, Weiner B, Riedel G, Poerschmann J, Kopinke FD. Wet oxidation of char-water-slurries from hydrothermal carbonization of paper and

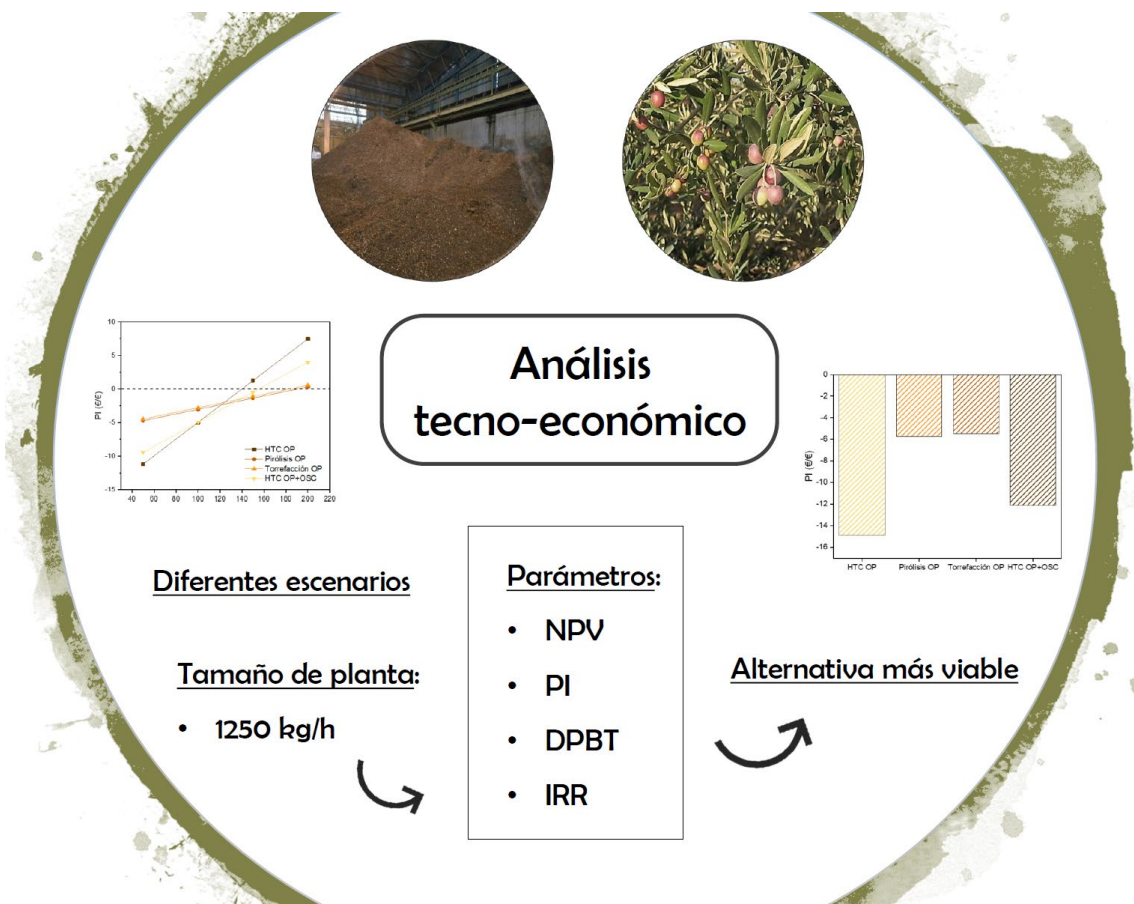
---

brewer's spent grains. *Fuel Process Technol* 2014;128:425–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.042>.





# 7. ANÁLISIS TECNO-ECÓNOMICO DE LOS PROCESOS EVALUADOS EXPERIMENTALMENTE





## 7.1 INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se han evaluado técnicamente las diferentes tecnologías y alternativas para la valorización de poda de olivo y compost fuera de especificaciones utilizando tratamientos térmicos. Los resultados de la valorización energética de los distintos procesos en términos de comportamiento como biocombustibles, así como la evaluación de sus características fisicoquímicas y sus propiedades combustibles han sido satisfactorios. Se ha demostrado que estos residuos pueden ser energéticamente valorizables mediante estos tratamientos. Sin embargo, el rendimiento económico de todos estos procesos se veía como una tarea pendiente y necesaria para comprobar si pueden trasladarse a una escala industrial. Es por ello, que se ha utilizado el análisis tecno-económico para evaluar la viabilidad de estos tratamientos térmicos con los residuos seleccionados previamente. Para cumplir este objetivo, en este capítulo se ofrecen las estimaciones económicas de los siguientes procesos en las condiciones de trabajo óptimas para el producto obtenido:

- ✓ HTC de poda de olivo a 250 °C y 3 horas como parámetros de reacción.
- ✓ HTC de poda de olivo junto con compost fuera de especificaciones en un ratio 75:25% (biomasa:compost) a 250 °C y 3h.
- ✓ Pirólisis de poda de olivo a 400 °C y 20 minutos.
- ✓ Torrefacción de poda de olivo a 250 °C y 3 horas.

Estas condiciones de operación se han seleccionado en base a los resultados obtenidos en los capítulos anteriores. Para estos residuos, realizar un tratamiento de HTC a más de 250 °C y durante más de 3 horas no tiene mucho sentido desde el punto de vista energético. El mayor consumo energético de estos tratamientos en condiciones más severas, que las seleccionadas como condiciones óptimas, no se ve compensado con una mejora en las propiedades del carbonizado. Por tanto, se han seleccionado los parámetros indicados anteriormente. Para torrefacción se han escogido las mismas condiciones de operación (250-3) para comparar de manera más

exacta ambos procesos, mientras que para pirólisis se ha seleccionado el ensayo de menor consumo energético y mayor rendimiento sólido.

La estimación realizada se ha llevado a cabo utilizando el método de flujos de caja descontados, internacionalmente reconocido como “Discounted Cash Flow (DCF)” [1].

Los parámetros necesarios para evaluar los indicadores que componen este método han sido calculados mediante estimaciones directas de los datos recabados a escala de laboratorio hasta una escala industrial estimada. Por esto, esta evaluación tiene un  $\pm 20\%$  de error [2].

## 7.2 METODOLOGÍA

### 7.2.1 Modelo económico

En esta comparativa se ha realizado un análisis de rentabilidad basado en el método DCF. Esta metodología estima la viabilidad económica de un proyecto mediante el cálculo de cuatro indicadores: el valor actual neto (NPV), el índice de rentabilidad (PI), el tiempo de recuperación de la inversión descontado (DPBT) y la tasa interna de retorno (IRR). Estos parámetros se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$NPV = \sum_{t=0}^n \frac{I_t - O_t}{(1 + r_d)^t} \quad (7.1)$$

$$PI = \frac{\sum_{t=0}^n \frac{I_t - O_t}{(1 + r_d)^t}}{C_{inv}} \quad (7.2)$$

$$\sum_{t=0}^{DPBT} \frac{I_t - O_t}{(1 + r_d)^t} = 0 \quad (7.3)$$

$$\sum_{t=0}^n \frac{I_t - O_t}{(1 + IRR)^t} = 0 \quad (7.4)$$

El valor actual neto (NPV) se corresponde con el valor presente de los flujos de caja netos originados por una inversión determinada. Se calcula por tanto como la diferencia de los ingresos o entradas de efectivo ( $I_t$ ) menos los

---

gastos o salidas de efectivo ( $O_t$ ), pero teniendo en cuenta la tasa de descuento ( $r_d$ ) y la vida útil del proyecto ( $n$ ). Por tanto, para que un proyecto sea rentable, el valor del NPV debe ser positivo. Dividiendo el NPV así obtenido, entre la inversión total ( $C_{inv}$ ), se obtiene el índice de rentabilidad (PI). El valor de  $r_d$  que hace que el NPV sea igual a cero es la tasa interna de retorno (IRR) y permite evaluar la rentabilidad de la inversión. Cuanto mayor sea el IRR, mayor rentabilidad dará el proyecto. Por su lado, el plazo de recuperación descontado (DPBT) permite valorar la inversión de un proyecto, determinando cuanto tiempo se tarda en recuperar el desembolso inicial con los flujos de caja actualizados generados por la inversión.

Por lo tanto, los parámetros que se consideran en las ecuaciones 7.1-7.4 son, las entradas de efectivo ( $I_t$ ), las salidas de efectivo ( $O_t$ ), la tasa de descuento ( $r_d$ ), la vida útil del proyecto ( $n$ , establecido en 20 años) y la inversión total ( $C_{inv}$ ). Esta última se considera cubierta enteramente por un préstamo otorgado por un tercero. Los ingresos definidos en el parámetro  $I_t$  vienen dados de la venta del producto sólido generado (char o hidrochar dependiendo del tratamiento), del coste de gestión que se ahorra el agricultor por el tratamiento de la poda y de la gestión del compost fuera de especificaciones. Como base de cálculo se ha utilizado 1250 kg/h de poda. Este valor viene dado de la cantidad anual de poda de olivo generada por la empresa *Castillo de Canena* ubicada en Jaén (España), que son aproximadamente 10.000 t/año. El resto de los cálculos realizados se encuentran explicados en el apéndice 3.

Para el cálculo de los ingresos del proceso se ha utilizado la ecuación 7.5. Esta tiene en cuenta el caudal de char obtenido ( $Q_{char}$ ) y el precio que se paga por este producto ( $p_{char}$ ), junto con el caudal de residuo de poda de olivo que hay que tratar ( $Q_{res}$ ) y el coste que se ahorra de la gestión de este ( $p_{res}$ ). Por otro lado, los costes de los procesos se estiman mediante la ecuación 7.6. Aquí se tienen en cuenta el coste del préstamo ( $C_{loan}$ ); el interés que se debe pagar por este préstamo ( $C_{il}$ ); costes de mantenimiento y gastos generales ( $C_{mo}$ ), la depreciación ( $C_{df}$ ), el coste del seguro ( $C_{ins}$ ), la instalación ( $C_{inst}$ ), los costes de electricidad ( $C_{el}$ ) y los costes laborales por trabajador contratado

( $C_{labu}$ ). Cada uno de estos costes está detallado en las ecuaciones 7.7-7.14. Para los costes laborales se considera el salario medio anual para trabajos del sector industrial en España que viene indicado en la tabla 7.2.

$$I_t = Q_{char} * p_{char} + Q_{res} * p_{res} \quad (7.5)$$

$$O_t = (C_{loan} + C_{il} + C_{mo} + C_{df} + C_{ins} + C_{el} + C_{inst}) + C_{lab} \quad (7.6)$$

$$C_{loan} = \frac{C_{inv}}{n_l} \quad (7.7)$$

$$C_{il} = [C_{inv} - C_{loan} * (t + 1)] * r_{int} \quad (7.8)$$

$$C_{mo} = C_{inv} * p_{mo} \quad (7.9)$$

$$C_{df} = C_{loan} * p_{df} \quad (7.10)$$

$$C_{ins} = C_{inv} * p_{ins} \quad (7.11)$$

$$C_{el} = E_{cons} * Q_{feed} * p_e * h \quad (7.12)$$

$$C_{inst} = C_{inv} * p_{inst} \quad (7.13)$$

$$C_{lab} = C_{labu} * n_{op} \quad (7.14)$$

El significado de cada uno de los parámetros utilizados en las ecuaciones anteriores, junto con la unidad de medida de cada uno de ellos se detalla en la tabla 7.1.

**Tabla 7.1. Resumen de los parámetros utilizados en el modelo económico**

Parámetro	Significado	Unidad
$Q_{char}$	Caudal de salida de producto	kg/h
$Q_{res}$	Caudal de residuo a tratar	kg/h
$p_{char}$	Precio de venta del char	€/kg
$p_{res}$	Precio de gestión del residuo	€/t
$n_l$	Años de préstamo	Año
$n$	Años de funcionamiento de la planta	Año
$t$	Tiempo	Año
$r_{int}$	Ratio de interés	%
$p_{mo}$	Porcentaje mantenimiento y costes generales	%
$p_{df}$	Porcentaje de depreciación	%
$p_{ins}$	Porcentaje de seguro	%
$E_{cons}$	Energía eléctrica consumida en el proceso	kWh/kg
$Q_{feed}$	Caudal de entrada de residuo	kg/h
$p_e$	Precio de la electricidad	€/kWh
$h$	Horas de funcionamiento de la planta anual	Hora/año
$C_{labu}$	Coste de mano de obra unitario	€/año/trabajador
$n_{op}$	Número de operarios	Trabajador
$r_d$	Porcentaje de descuento	%

Los datos de entrada del proceso se recogen en la tabla 7.2.

**Tabla 7.2. Datos de entrada para los cálculos del proceso**

Parámetro	Valor	Referencia
$p_{char}$ (€/kg)	0.28	[3]
$p_{res}$ (€/t) OP	20	[4]
$p_{res}$ (€/t) OSC	4	Información del CTR
Pirólisis	3707	Adaptado de [5,6]
$C_{inv}$ (k€) Torrefacción	3707	Adaptado de [5,6]
HTC	1001	Adaptado de [2]
$n_i$ (años)	15	[7]
$n$ (años)	20	Supuesto
$r_d$ (%)	5	[8]
$r_{int}$ (%)	6	Supuesto
$p_{df}$ (%)	20	[9]
$p_{ins}$ (%)	1	[8]
$p_{mo}$ (%)	10	[8]
$p_{inst}$ (%)	20	[10]
$p_e$ (€/kWh)	0.08	[3]
$C_{labu}$ (€/año/trabajador)	22857	[11]
$h$ (h/año)	8000	Supuesto
$n_{op}$ (trabajadores)	8	Supuesto

En la tabla 7.3 se recogen los parámetros analizados en cada escenario planteado para mejorar los datos económicos de los diferentes procesos. Se evalúan 5 parámetros por separado para analizar su influencia sobre el NPV y el PI. Se han planteado 6 escenarios diferentes de actuación. El primero que se considera como escenario base, donde solo se tienen en cuenta los datos recabados en el laboratorio y/o en bibliografía, y que servirá como punto de partida para el resto de las suposiciones. El segundo escenario se ha calculado modificando el precio de venta del producto sólido generado en los tratamientos, desde 0.3 hasta 2.1 €/kg. El tercer escenario tiene en cuenta las variaciones en el coste de gestión del residuo de poda de olivo, variando de 50 a 400 €/t. Del cuarto en adelante ya no se analizan los cambios que pueden suponer los ingresos, sino que se intentan reducir los gastos. En el escenario número 4 se atiende a la reducción del consumo energético (de un 10 a un 90% de reducción de consumo), mientras que en el 5 se modifica el precio de la electricidad, reduciéndolo de 0.07 a 0.02 €/kWh. Para el sexto escenario se evalúa el porcentaje de inversión cubierto por subvenciones o ayudas, considerando desde un 10% de la inversión cubierta, hasta un 100%.

**Tabla 7.3. Parámetros evaluados para cada uno de los escenarios planteados**

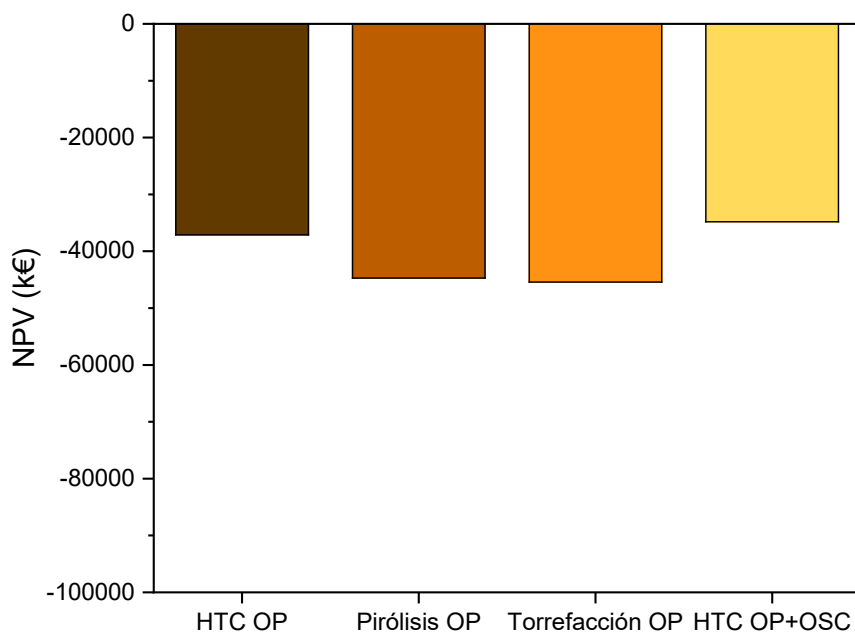
Escenario	Tratamiento	Objetivo	Parámetro analizado (rango y unidades)
1	HTC OP	Base	-
	Pirólisis OP	Base	-
	Torrefacción OP	Base	-
	HTC OP+OSC	Base	-
2	HTC OP	Influencia del precio de venta del producto sólido generado	Precio venta producto (0.3 – 2.1 €/kg)
	Pirólisis OP	Influencia del precio de venta del producto sólido generado	Precio venta producto (0.3 – 2.1 €/kg)
	Torrefacción OP	Influencia del precio de venta del producto sólido generado	Precio venta producto (0.3 – 2.1 €/kg)
	HTC OP+OSC	Influencia del precio de venta del producto sólido generado	Precio venta producto (0.3 – 2.1 €/kg)
3	HTC OP	Influencia del coste de gestión de la poda de olivo	Coste de gestión OP (50 – 400 €/t)
	Pirólisis OP	Influencia del coste de gestión de la poda de olivo	Coste de gestión OP (50 – 400 €/t)
	Torrefacción OP	Influencia del coste de gestión de la poda de olivo	Coste de gestión OP (50 – 400 €/t)
	HTC OP+OSC	Influencia del coste de gestión de la poda de olivo	Coste de gestión OP (50 – 400 €/t)
4	HTC OP	Influencia de la reducción del consumo energético	Consumo energético (10 – 90%)
	Pirólisis OP	Influencia de la reducción del consumo energético	Consumo energético (10 – 90%)
	Torrefacción OP	Influencia de la reducción del consumo energético	Consumo energético (10 – 90%)
	HTC OP+OSC	Influencia de la reducción del consumo energético	Consumo energético (10 – 90%)
5	HTC OP	Influencia de la reducción del precio de la electricidad	Precio de la electricidad (0.07 – 0.02 €/kWh)
	Pirólisis OP	Influencia de la reducción del precio de la electricidad	Precio de la electricidad (0.07 – 0.02 €/kWh)
	Torrefacción OP	Influencia de la reducción del precio de la electricidad	Precio de la electricidad (0.07 – 0.02 €/kWh)
	HTC OP+OSC	Influencia de la reducción del precio de la electricidad	Precio de la electricidad (0.07 – 0.02 €/kWh)
6	HTC OP	Influencia del porcentaje de inversión cubierta	Inversión cubierta (10 – 100%)
	Pirólisis OP	Influencia del porcentaje de inversión cubierta	Inversión cubierta (10 – 100%)
	Torrefacción OP	Influencia del porcentaje de inversión cubierta	Inversión cubierta (10 – 100%)
	HTC OP+OSC	Influencia del porcentaje de inversión cubierta	Inversión cubierta (10 – 100%)



## 7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

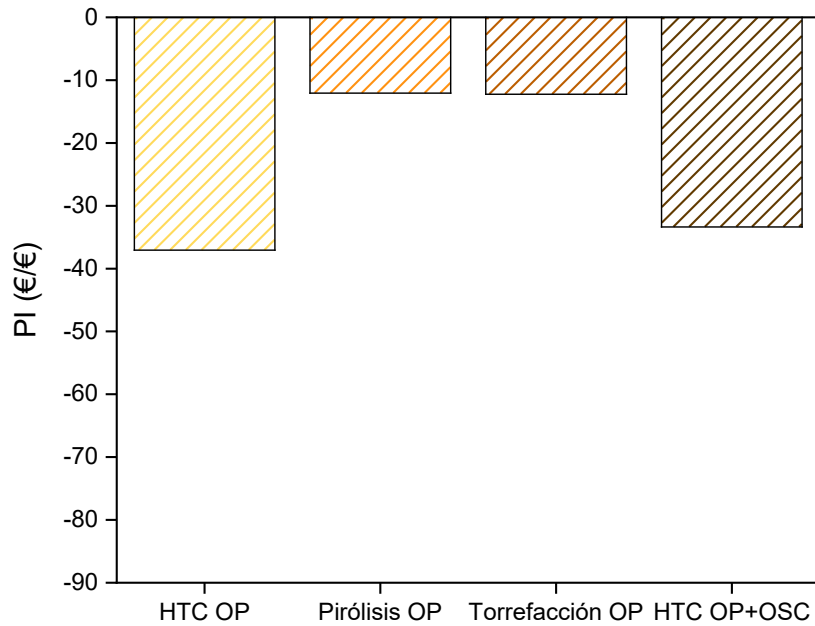
### 7.3.1 Escenario base

En la figura 7.1 se indican los valores correspondientes al NPV de cada una de las tecnologías estudiadas para el escenario base. Estos datos con valores de -37 M€ para HTC, -44 M€ para pirólisis, -45 M€ para torrefacción, y -35 M€ para HTC de la mezcla de poda y compost, indican que ninguno de estos procesos bajo estas condiciones, es rentable. En este punto es interesante destacar la posibilidad de optimizar los diferentes parámetros seleccionados para los diferentes escenarios de cara a mejorar este valor de NPV. Como es lógico los tratamientos en húmedo (HTC de OP y HTC de OP+OSC) presentan valores parecidos, al igual que los tratamientos en seco (pirólisis y torrefacción). Los procesos de HTC parecen tener un futuro más prometedor para una escala comercial solo considerando este factor. A continuación, se evalúan los demás parámetros para ver si esta primera conclusión es acertada.



**Figura 7.1. Valores de NPV (k€) para cada una de las tecnologías**

La figura 7.2 representa los valores de índice de rentabilidad (PI) para cada una de las tecnologías estudiadas.



**Figura 7.2. Valores de PI (€/€) para cada tecnología**

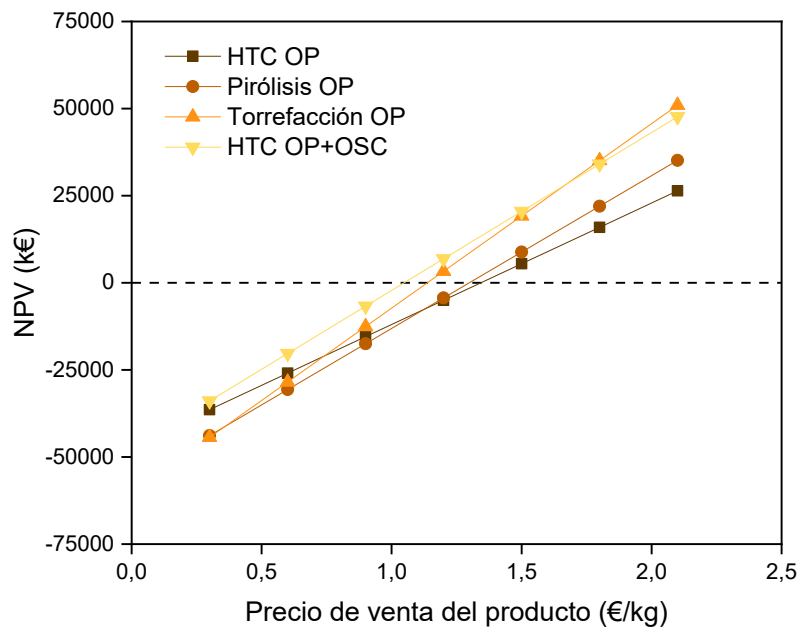
Tal como sucedía para el NPV, en todos los casos, el valor del PI es negativo. Sin embargo, aquí se aprecia una tendencia inversa a la anterior. En este caso, los tratamientos de pirólisis y torrefacción presentan valores de PI más bajos que los dos de HTC. Esto se debe a que la proporción en la que aumenta la inversión es mucho menor a la proporción en la que aumenta el valor del NPV. Por tanto, como este índice relaciona ambos valores (NPV e inversión), es lógico que la tendencia se invierta.

Estos valores negativos indican que por cada € que se invierte en el proceso se pierden 37 € en HTC, aproximadamente 12 € en pirólisis y torrefacción, y 33 € en HTC de la mezcla. Estos datos no son nada atractivos para un inversor.

Estos resultados nos dan una primera idea de la rentabilidad de los diferentes tratamientos. Ahora, viendo que, bajo los parámetros estimados, ninguna de las tecnologías aplicadas es rentable, vamos a estudiar diferentes escenarios para conseguir que lo sean.

### 7.3.2 Escenario 2 (Variación del precio de venta del producto sólido obtenido)

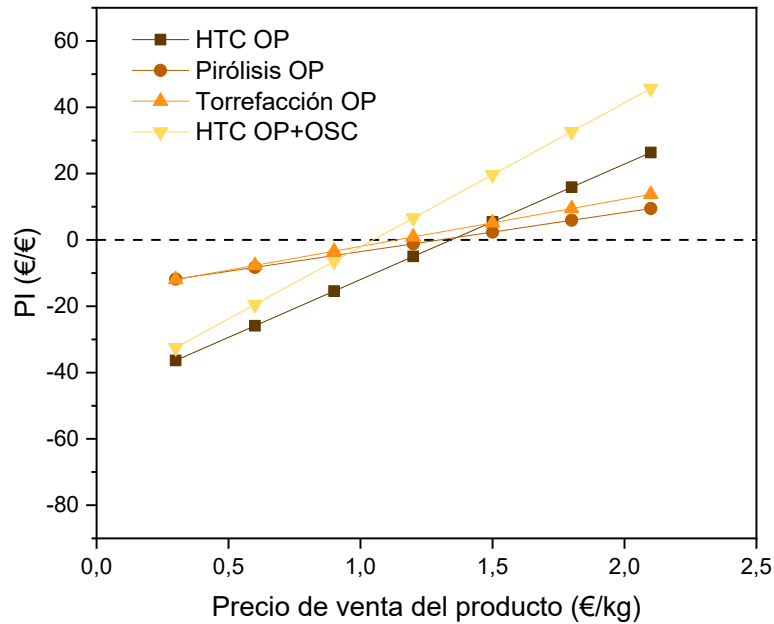
La primera alternativa evaluada es aumentar el precio de venta del producto generado (char/hidrochar). Esto nos va a indicar qué valor se debería alcanzar para que solamente con la venta del sólido producido se cubrieran los gastos de la planta. Las figuras 7.3 y 7.4 muestran los resultados de este análisis para el NPV y para el PI, respectivamente.



**Figura 7.3. Variación del NPV con el incremento del precio de venta del producto**

Dependiendo de la tecnología, para alcanzar un valor de NPV igual a cero (valor a partir del cual el proyecto es rentable), el precio de venta del producto será diferente. Para HTC de la mezcla de biomasa y compost, este precio es el menor de todas las tecnologías (1.05 €/kg), pero muy cercano al necesario para hacer rentable la torrefacción (1.14 €/kg). Para pirólisis y HTC de poda de olivo los precios necesarios son 1.30 y 1.35 €/kg, respectivamente. Actualmente estos precios no son competitivos con otros combustibles fósiles como el carbón, cuyo precio medio en 2019 era de 0.065 €/kg [12]; los pellets o las astillas cuyos precios se encuentran en torno a los 0.28 €/kg y 0.092 €/kg, respectivamente [13]. Esto puede indicar que serían necesarias elevadas subvenciones por parte de los gobiernos si se quisiera amortizar este tipo de

proyectos solo con la venta del producto sólido. Se tendría que subvencionar el producto entre 0.98 y 1.28 €/kg. Estos incentivos son desmesurados, lo que hace que se deban buscar otras medidas para rentabilizar los proyectos.



**Figura 7.4. Variación del PI con el incremento del precio de venta del producto**

Analizando el tiempo de recuperación descontado (DPBT) (ver ecuación 7.3) se puede calcular cuantos años serían necesarios en cada caso para recuperar la inversión (valor del DPBT a partir del cual el NPV acumulado es cero). Para evitar problemas asociados a factores externos como crisis económicas o inflación de precios, que puedan causar pérdidas monetarias, se estima que el valor del DPBT no debería ser superior a 15 años [14]. En el caso de la torrefacción el NPV acumulado se hace cero en el año 20. Lo mismo sucede para el caso de la pirólisis. El valor del DPBT para el tratamiento de HTC de poda de olivo es de 16 años, mientras que para HTC de la mezcla este valor es de 19 años. Esto indica que la inversión sería muy arriesgada, en todas las alternativas, desde una perspectiva de la tardía recuperación de la cantidad invertida.

A mayores, la tasa interna de retorno (IRR), nos va a indicar hasta que valor puede aumentar el porcentaje de descuento ( $r_d$ ) sin que se pierda rentabilidad en el proyecto. Comenzando por el tratamiento de torrefacción,

este porcentaje solo podría aumentar hasta el 5.6% (recordando que el valor medio estimado es un 5%) sin que se perdiera rentabilidad. Esto hace que la variación de este parámetro está muy limitada. Peor es el caso de la pirólisis, donde solamente se puede incrementar este valor hasta un 5.2%, valores superiores hacen que el proyecto ya no sea rentable. Para el caso de HTC de OP, el valor del porcentaje de descuento podría aumentar hasta el 9%. El HTC de la mezcla (OP+OSC) permite un incremento del 6.5% del porcentaje de descuento.

Del mismo modo que para el NPV, para un valor de PI igual a cero, se necesitan diferentes precios de venta del producto obtenido. Estos precios coinciden con los derivados del NPV.

### **7.3.3 Escenario 3 (Variación del precio de gestión del residuo poda de olivo)**

Para el siguiente escenario considerado, se ha modificado el precio de gestión de la poda de olivo. Este valor se considera un ingreso, ya que los agricultores tienen que pagar por deshacerse de estos residuos. El precio de gestión medio se encuentra en torno a los 20 €/t, como se ha indicado en la tabla 7.2. Sin embargo, aquí estudiaremos hasta qué punto debería incrementarse este coste de gestión para que los proyectos fueran rentables solamente considerando este parámetro. En las figuras 7.5 y 7.6 se representan las variaciones del NPV y del PI en función de este precio de gestión.

Como se puede ver en estas gráficas, variando este parámetro, la tecnología que antes alcanzaría la rentabilidad sería HTC, con un valor de gestión de 318 €/t. Los valores necesarios para pirólisis y torrefacción serían de 379 €/t y 385 €/t, respectivamente, mientras que el proceso de HTC de la mezcla OP+OSC necesitaría un precio de gestión de 393 €/t para hacer rentable el proyecto. Este valor es mayor en este caso porque se utiliza un 75% de poda de olivo y un 25% de compost. Como este porcentaje de OSC es bajo, no se han considerado modificaciones en su precio. Este se ha dejado fijado en 4 €/t, lo que hace que el total tenga que ser más elevado que para las otras

alternativas. De cualquier forma, todos estos valores son inasumibles desde cualquier punto de vista, ya que son excesivamente elevados.

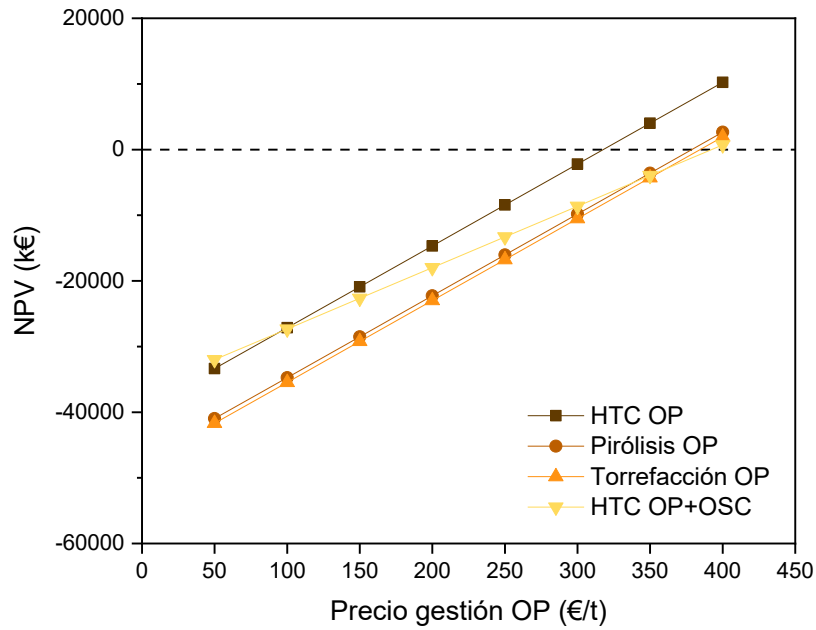


Figura 7.5. Variación del NPV con el incremento del precio de gestión de la poda de olivo

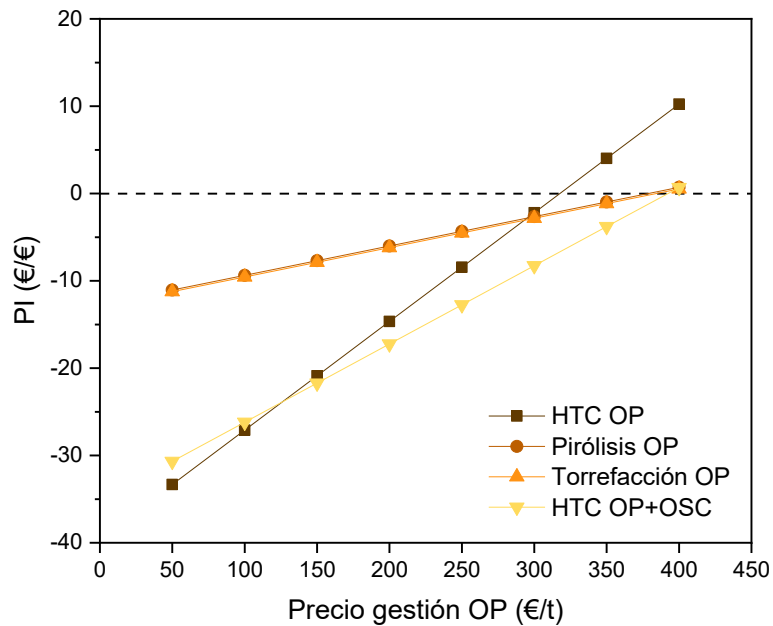


Figura 7.6. Variación del PI con el incremento del precio de gestión de la poda de olivo

Del mismo modo que se vio en el escenario anterior, se va a evaluar la variación de los parámetros DPBT e IRR.

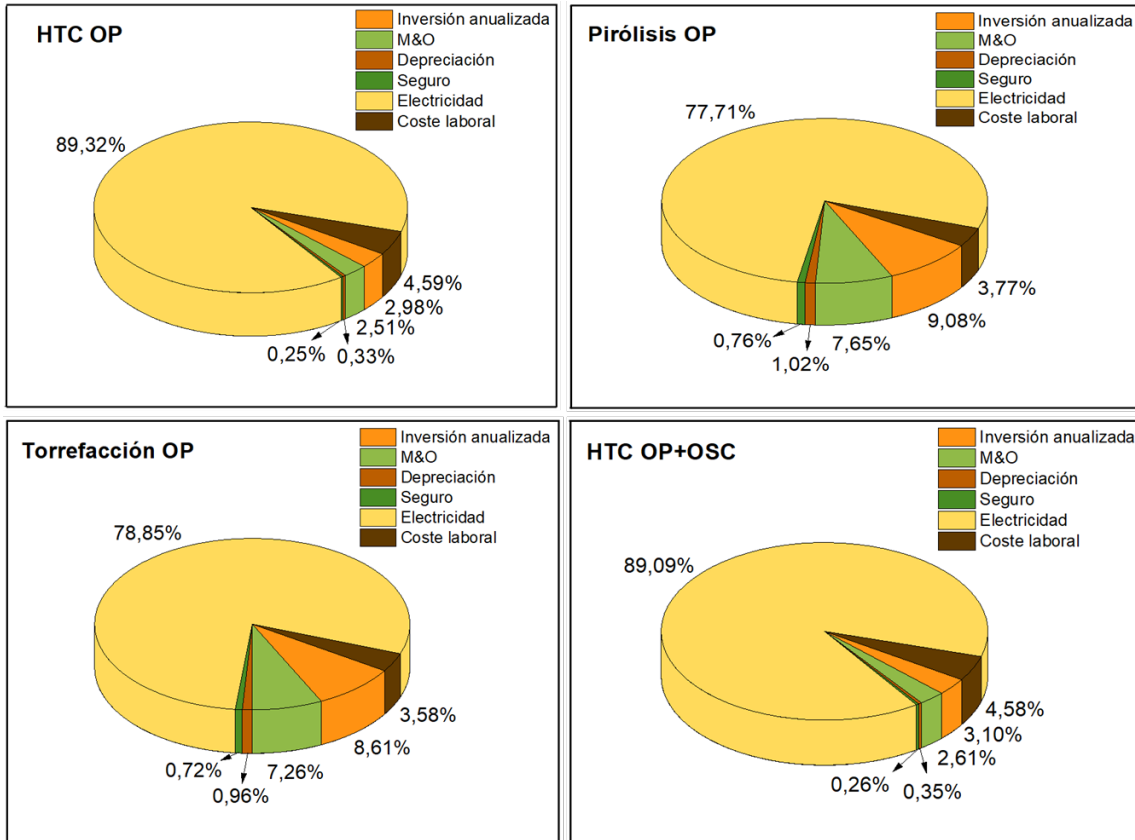
Para HTC el valor de  $r_d$  podría aumentar hasta valores del 5.6% (respecto al 5% inicial), y el DPBT sería de 20 años, es decir, tan solo en el último año, el NPV acumulado sería positivo. Para el proceso de pirólisis sucede algo similar, el NPV acumulado es positivo en el año 20, y la variación que se puede aceptar de  $r_d$  no puede superar el 5.1%. El mismo caso para torrefacción, pero aquí se puede incrementar el  $r_d$  hasta un 6%. Para el caso del HTC de la mezcla OP y OSC, también se permiten variaciones de  $r_d$  hasta el 6% y el DPBT serían 19 años. Nos encontramos en la misma situación que en el primer escenario. La inversión en todas las alternativas es muy arriesgada, por lo tanto, nada atractiva.

Estos precios de gestión son demasiado elevados como para tenerlos en cuenta en un escenario realista. Por tanto, podríamos concluir que no es posible hacer rentable ninguno de estos proyectos con esta medida.

#### **7.3.4 Escenarios 4 y 5 (Variación en los costes de consumo energético)**

Una vez analizadas las variaciones en los ingresos, ahora vamos a ver dónde se podrían optimizar los procesos en función de los gastos. Para las cuatro tecnologías, el consumo energético es el principal factor de gasto. En este punto es interesante destacar que estos análisis se han hecho escalando directamente los procesos del laboratorio a escala industrial, y se ha considerado que la energía necesaria para llevar a cabo la reacción en cada caso es energía eléctrica. Este tipo de plantas industriales normalmente utilizan otro combustible como gas natural para obtener la energía calorífica necesaria para las reacciones [15,16]. Para el objetivo de comparar las diferentes tecnologías, esta suposición es aceptable ya que se están utilizando los datos recogidos a escala de laboratorio, sin embargo, para evaluar su viabilidad técnica a nivel industrial esto no es admisible.

En la figura 7.7 se representa el porcentaje de cada uno de los costes considerados para los 4 procesos estudiados. El reparto de los gastos en cada uno de los casos permite identificar aquellos factores clave sobre los que actuar para una mayor reducción de gastos.



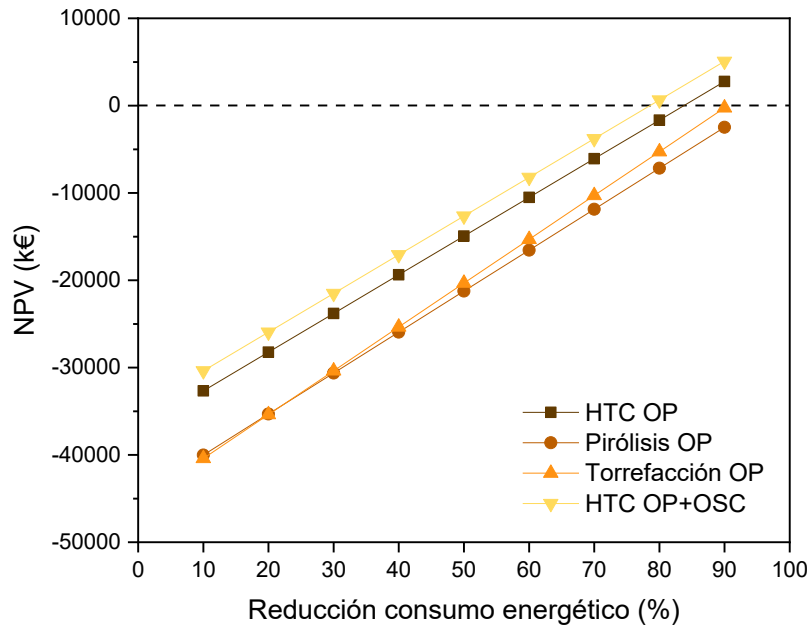
**Figura 7.7. Reparto de gastos en función de la tecnología evaluada**

En el caso de HTC de poda de olivo, casi un 90% del gasto total de la planta se debe al consumo energético para llevar a cabo el proceso de carbonización, al igual que para el HTC de la mezcla de poda y compost. En pirólisis y torrefacción, este consumo es algo menor, con valores del 77.71% y del 78.85%, respectivamente, aunque siguen siendo muy elevados.

Con esto en mente se pueden plantear dos puntos de mejora para el consumo energético: (1) optimizar el consumo de las plantas haciendo que la energía necesaria sea menor y (2) considerar que el precio que se debe pagar por la electricidad está subvencionado en parte por organismos gubernamentales, disminuyendo el coste total que tendría que pagar la empresa por cada kWh de electricidad.

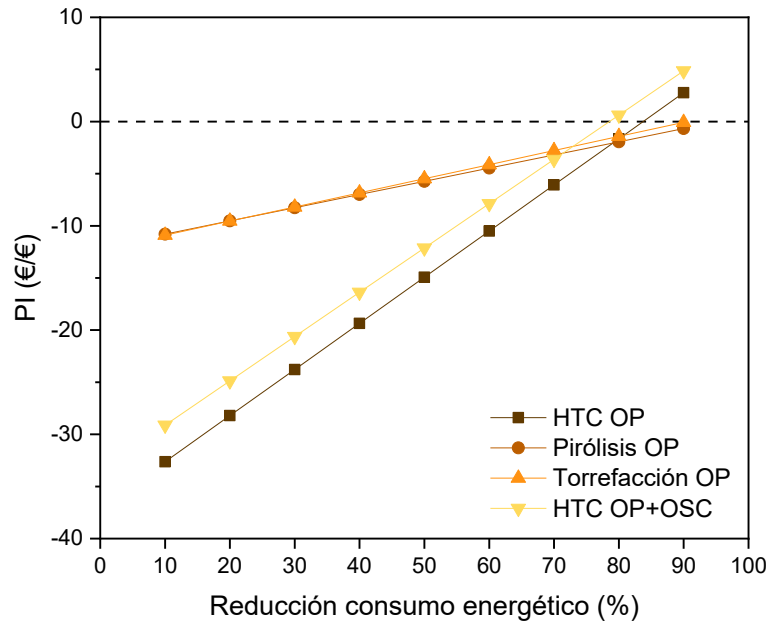
La primera posibilidad viene expuesta en las figuras 7.8 y 7.9, donde se ve la variación del NPV y del PI para los diferentes proyectos cuando se va reduciendo el consumo energético.





**Figura 7.8. Variación del NPV con la reducción del consumo energético**

Como se puede ver en la figura 7.8, para lograr un NPV igual a cero en este escenario, sería necesario reducir en un 90% el consumo energético de la planta. Es importante recordar que se ha considerado como consumo energético, el consumo eléctrico de la planta de laboratorio. En los tratamientos de pirólisis y torrefacción, aún con este 90% de reducción no se consigue hacer rentable la planta. Otro punto a tener en cuenta en esta discusión es que para este análisis comparativo solo se ha considerado como producto útil el char producido. Sin embargo, estos procesos son autosostenibles utilizando la energía generada por los gases obtenidos en el proceso [17], volviendo a la idea planteada al principio de que estos procesos suelen obtener la energía calorífica necesaria mediante la combustión de otros productos. Para HTC, aunque no se puedan valorizar directamente las diferentes fases generadas, también es posible obtener mayores ingresos tras el tratamiento de estas. Estas consideraciones se tendrán en cuenta para trabajos futuros.



**Figura 7.9. Variación del PI con la reducción del consumo energético**

El PI sigue una tendencia similar a la obtenida para el NPV, aunque en este caso se ve cómo las tecnologías de pirólisis y torrefacción presentan valores de PI en un rango más bajo que las de HTC. Este comportamiento se explica por la inversión necesaria para las diferentes plantas, cuyo valor para el caso de los procesos de pirólisis y torrefacción es casi 4 veces superior al correspondiente para HTC.

La siguiente variación a tener en cuenta dentro de la parte de consumo energético es la reducción del precio que estas empresas deberían pagar por la electricidad consumida. En las figuras 7.10 y 7.11 se ve la evolución del NPV y del PI cuando se modifica este parámetro.

Aún con una reducción de prácticamente el 100% del precio de la electricidad, en ninguno de los casos el NPV llega a ser positivo. Esto nos indica que es tal el consumo eléctrico para estas plantas que para que fueran rentables el precio de la electricidad debería ser inferior a 0.01 €/kWh, algo totalmente inalcanzable.

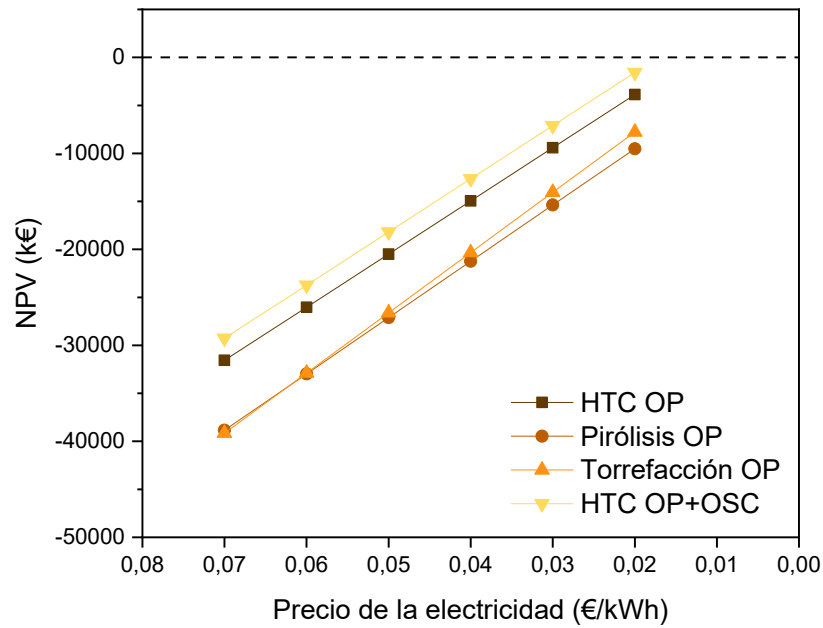


Figura 7.10. Variación del NPV con la reducción del precio de la electricidad

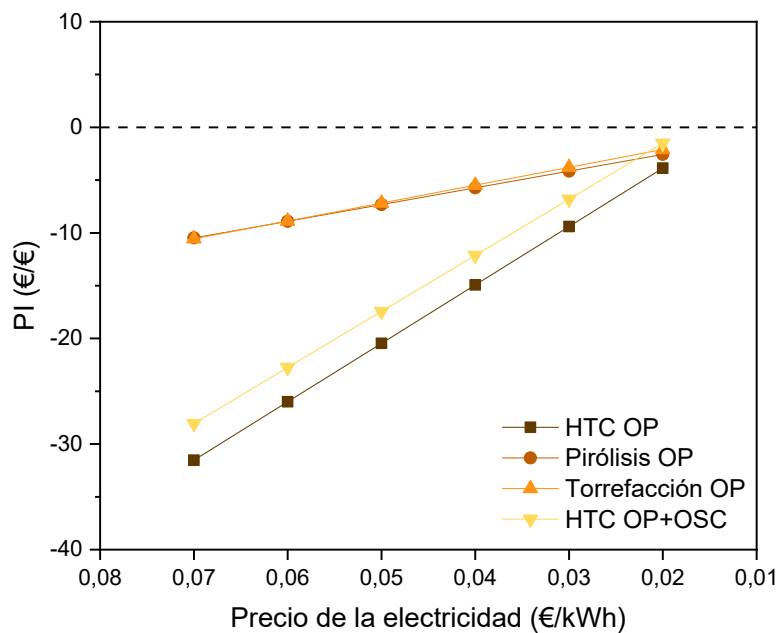


Figura 7.11. Variación del PI con la reducción del precio de la electricidad

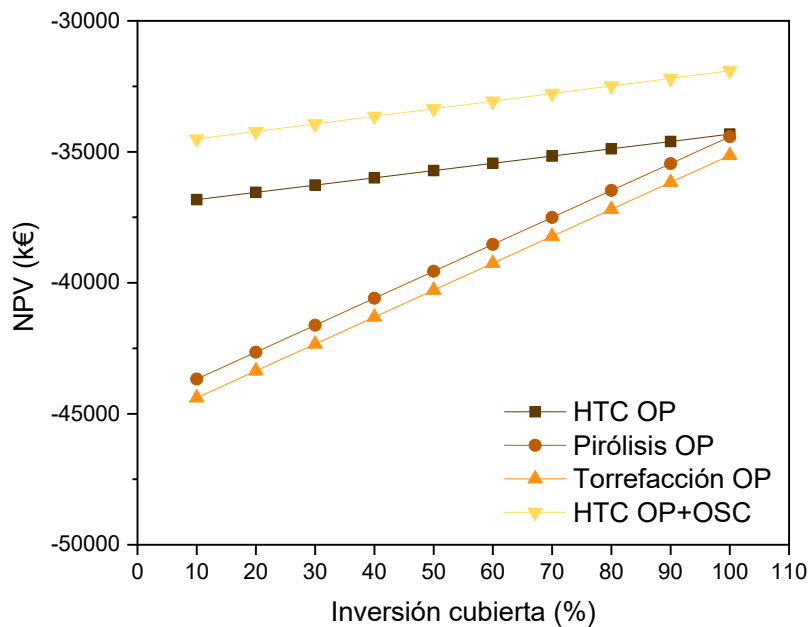
El PI sigue la misma tendencia como es lógico, ya que están relacionados ambos factores. En ningún punto se consigue hacer cero.

### 7.3.5 Escenario 6 (Variación del porcentaje de inversión subvencionado)

Otro factor que considerar es la inversión realizada en cada una de las plantas evaluadas, ya que es el segundo elemento con mayor peso en el total

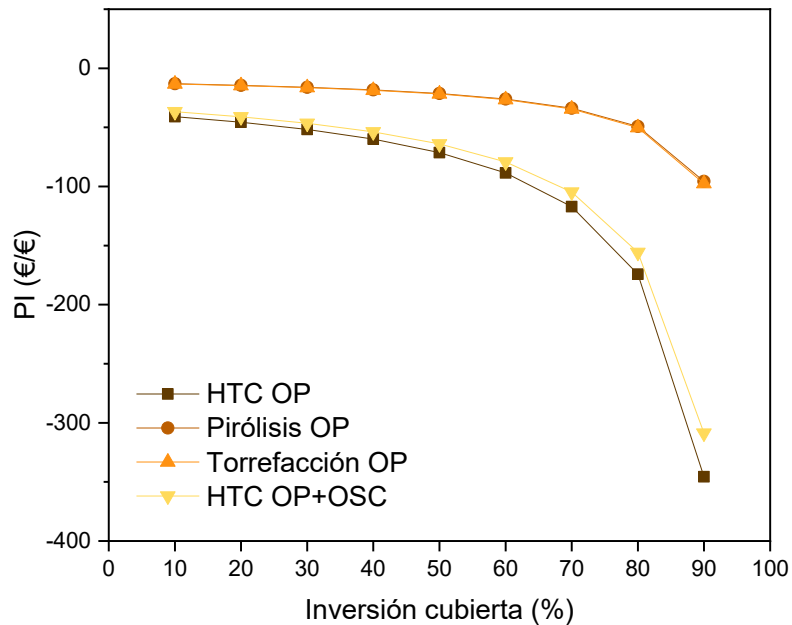
de gastos, de acuerdo con la figura 7.7. En los casos del proceso HTC, este valor no tiene un peso tan importante en el total como en el caso de la pirólisis o torrefacción cuyos costes de inversión son superiores a los necesarios para HTC. Sin embargo, es uno de los más fácilmente modificables. Por este motivo se ha seleccionado para ver su variación.

Para ver la evolución del NPV y del PI respecto a este parámetro, se ha considerado que un porcentaje de la inversión está cubierto a través de subvenciones. Esta técnica es empleada en menor medida que los incentivos por producción de productos de origen renovable, pero también es una importante herramienta política en algunos países [14,18]. En las figuras 7.12 y 7.13 se puede ver la influencia de este factor.



**Figura 7.12. Variación del NPV con el porcentaje de inversión cubierta**

Como en el reparto de gastos el mayor porcentaje es debido al consumo energético, es lógico pensar que el resto no van a tener gran influencia en el total. Por este motivo aún con un 100% de la inversión cubierta, ninguna de las alternativas sería rentable. Es más, por ejemplo, la recta para los casos de tratamiento HTC es prácticamente horizontal. Algo más de variación se ve en los casos de pirólisis y torrefacción, cuyas rectas son paralelas, pero tampoco es un factor concluyente.



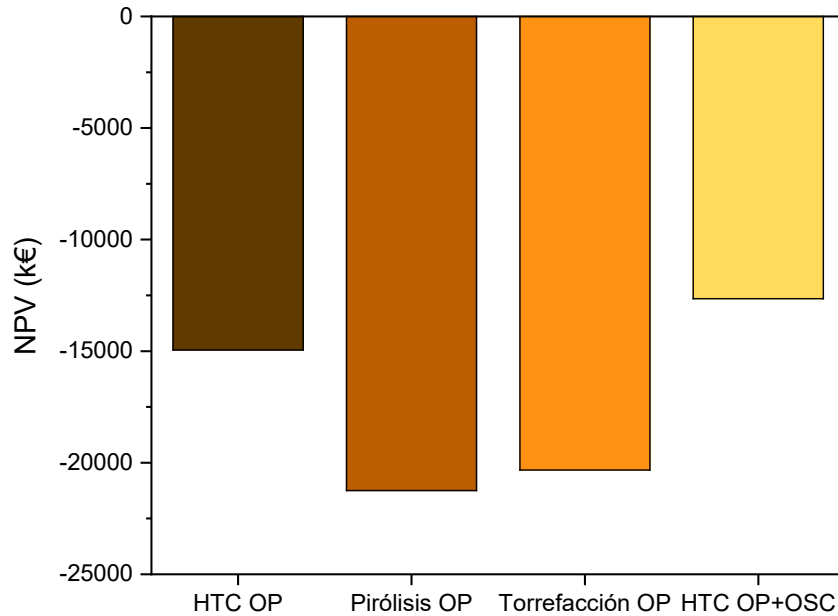
**Figura 7.13. Variación del PI con el porcentaje de inversión cubierta**

En cuanto al PI se ve una mayor caída con el aumento del porcentaje cubierto. Este parámetro sigue esta tendencia porque las modificaciones en la inversión no provocan una gran variación en el valor del NPV. Por tanto, como el PI se define como el cociente entre el NPV y la inversión total del proyecto, este parámetro depende sobre todo de las reducciones en el valor de la inversión. Al hacerse menor el denominador, el valor del PI se hace cada vez más negativo.

### 7.3.6 Suposición de reducción de consumo energético respecto a la estimación inicial

Llegados a este punto se propone calcular los parámetros que evalúan la rentabilidad de los proyectos, pero suponiendo que las estimaciones de consumo energético a nivel industrial pueden reducirse en mayor medida. Para ello se ha tomado como suposición que el consumo real puede ser reducido en un 50% respecto al aquí estimado. Esto es claramente importante desde una perspectiva industrial. Con estos datos se han calculado el NPV, el PI, el DPBT y la IRR para el escenario base y para el segundo y tercer escenario, donde se consideran las variaciones en el precio de venta del producto generado y el precio de gestión de la poda como residuo.

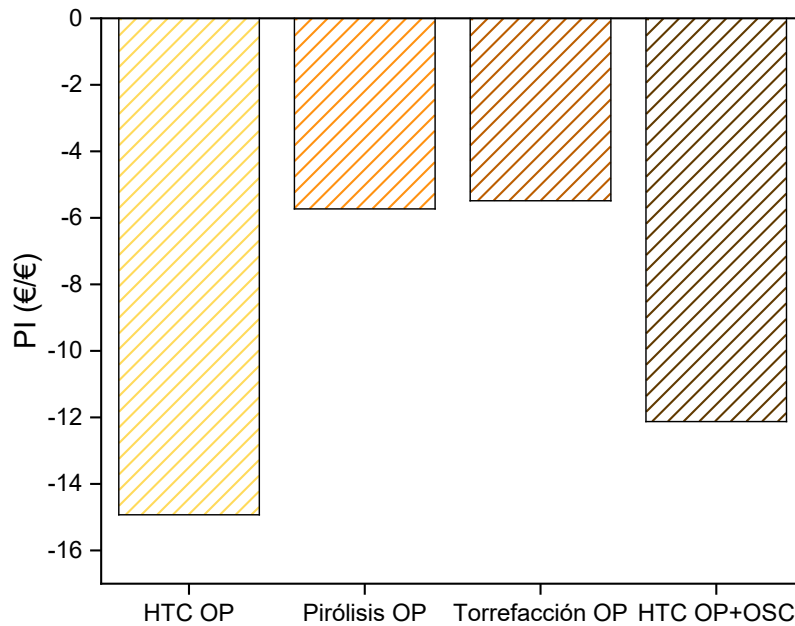
Para el escenario base partiendo de esta premisa se han obtenido los siguientes resultados que se exponen en la figura 7.14 (valores de NPV) y figura 7.15 (valores de PI).



**Figura 7.14. Valores de NPV para las cuatro tecnologías evaluadas cuando el consumo energético se supone un 50% inferior al estimado**

Los valores de NPV son menos negativos que los obtenidos partiendo de un consumo mucho mayor, como era de esperar. Además, la tendencia sigue siendo igual. El valor menos negativo se encuentra para el HTC de la mezcla biomasa compost, seguido del HTC de la poda sola. Pirólisis presenta el valor más negativo, pero cercano al de torrefacción.

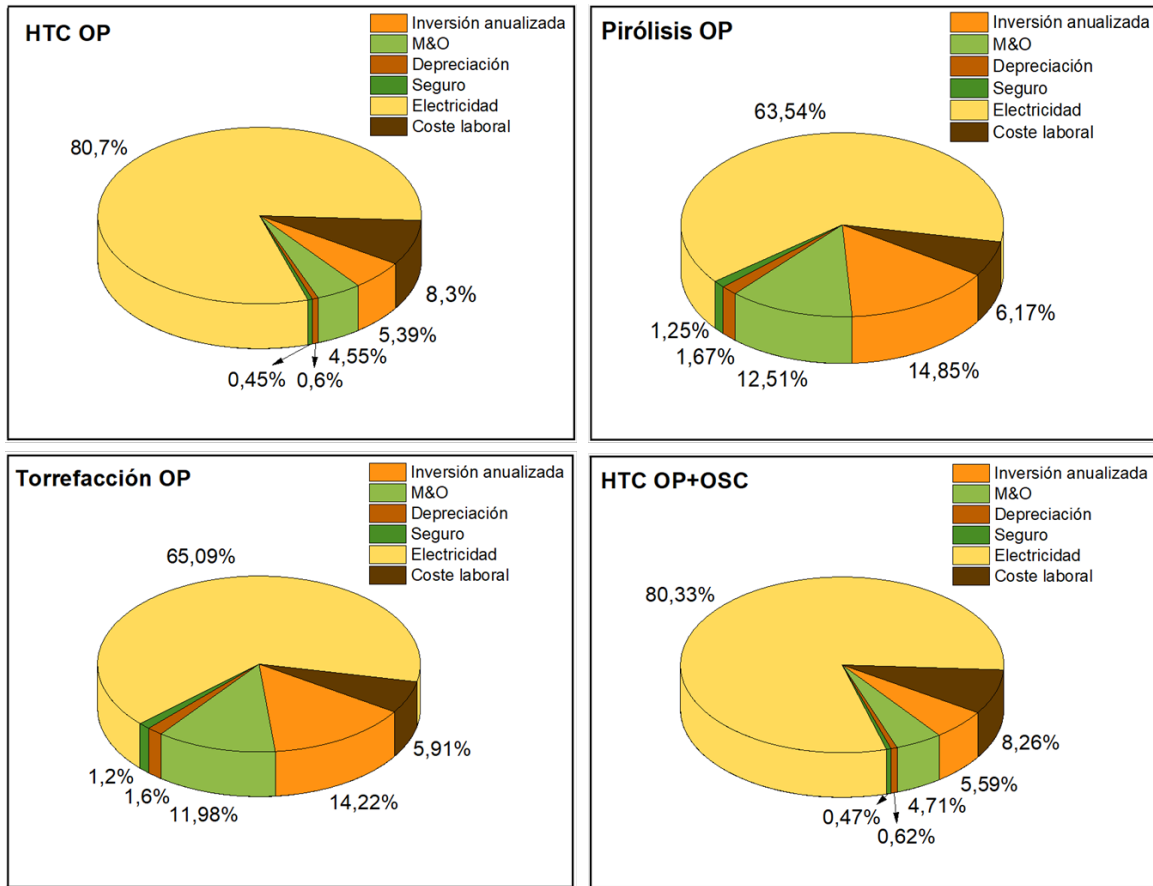
Lo mismo sucede para la tendencia del PI. Los procesos de pirólisis y torrefacción muestran los valores menos negativos, bastante alejados de los obtenidos para los tratamientos de HTC. Es interesante destacar que con una disminución del consumo energético del 50% respecto al estimado, se consigue reducir el PI un 52% y un 55% para pirólisis y torrefacción respectivamente; y un 60% y un 64% para los procesos de HTC de poda de olivo y HTC de poda junto con compost, respectivamente para cada tecnología.



**Figura 7.15. Valores de PI para las cuatro tecnologías evaluadas cuando el consumo energético se supone un 50% inferior al estimado**

Al igual que se hizo en la primera estimación, ahora se puede ver cómo se reparten los gastos con esta nueva consideración. En la figura 7.16 se ve este reparto para cada una de las tecnologías.

El porcentaje correspondiente al consumo energético se ha reducido en 10 puntos para cada uno de los procesos. Ahora, en los tratamientos de HTC, a este gasto le corresponde aproximadamente un 80% del total, mientras que para pirólisis y torrefacción estos valores se han reducido a un 65% aproximadamente. El punto positivo aquí es que el resto de los gastos asociados a las plantas cobran mayor importancia, lo que hace que las posibles medidas de mejora que se planteen en estos otros apartados tengan mayor influencia sobre el total. Así, es posible actuar sobre otros puntos y reducir los gastos globales. Por ejemplo, en los procesos de pirólisis y torrefacción el coste de inversión anualizado y el coste de mantenimiento y gastos generales representan un 14 y un 12% del total, lo que supone que la propuesta de medidas de ahorro en estos casos puede tener gran influencia en la reducción de gastos de la planta. Para los tratamientos de HTC, el peso del consumo energético sigue siendo muy elevado, por lo que la optimización del resto de parámetros no va a causar grandes cambios en el total.



**Figura 7.16. Reparto de gastos en función de la tecnología considerando una reducción del 50% en el consumo energético estimado inicialmente**

Con esta nueva consideración de reducción de consumo, se puede ver cómo aumenta la rentabilidad de la planta al aumentar el precio de venta del producto sólido generado. En las figuras 7.17 y 7.18 se ven los cambios de NPV y PI para las cuatro tecnologías planteadas.

En este caso el precio de venta necesario para hacer rentables las plantas es mucho más bajo que en el escenario base. Ahora con un precio de venta de 0.56 €/kg, el proceso de HTC de la mezcla poda y compost, ya sería rentable. Para los otros procesos este precio es algo mayor: pirólisis (0.77 €/kg), torrefacción (0.67 €/kg), y HTC (0.71 €/kg). Por tanto, reduciendo el consumo energético a la mitad, el precio de venta de los chares generados también se puede reducir a la mitad aproximadamente. Esto hace que estas plantas se acerquen a valores más competitivos.



Los valores de PI concuerdan lógicamente con los obtenidos para el NPV.

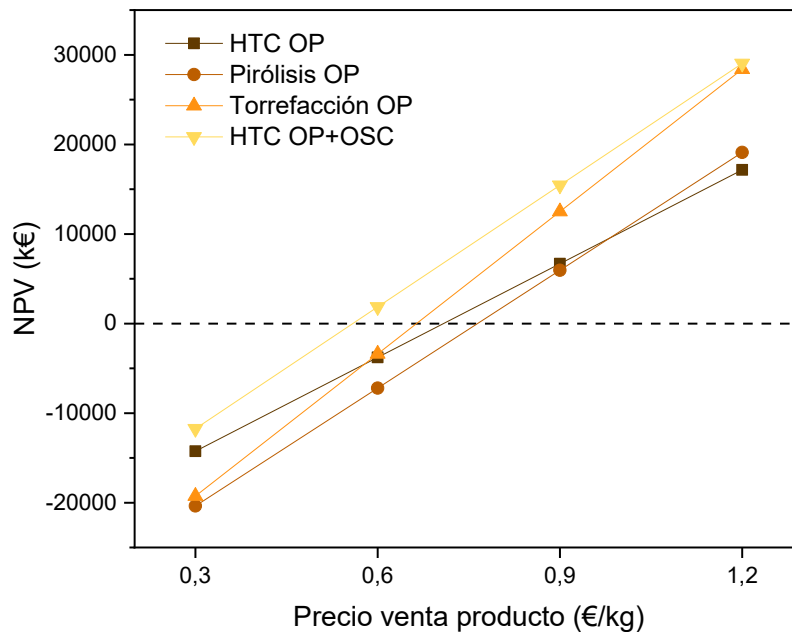


Figura 7.17. Variación del NPV con el precio de venta del producto cuando el consumo energético es la mitad del supuesto

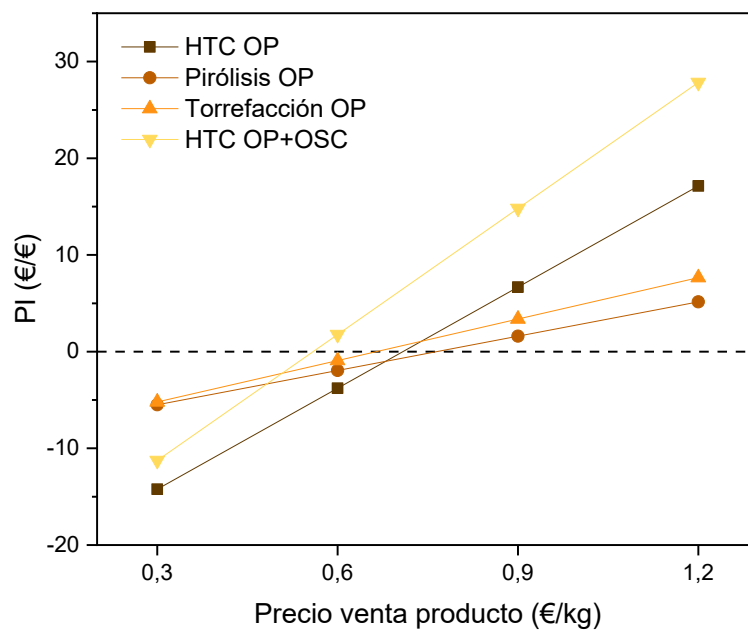
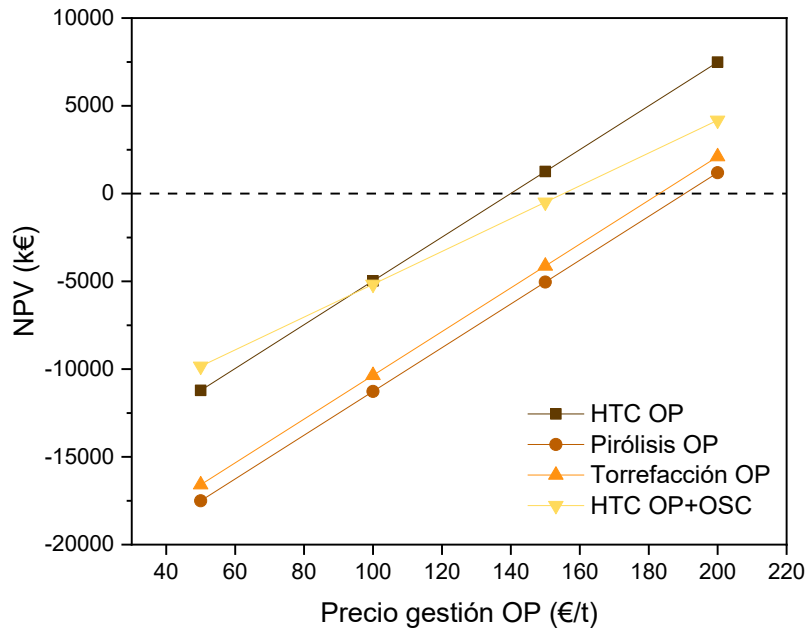


Figura 7.18. Variación del PI con el precio de venta del producto cuando el consumo energético es la mitad del supuesto

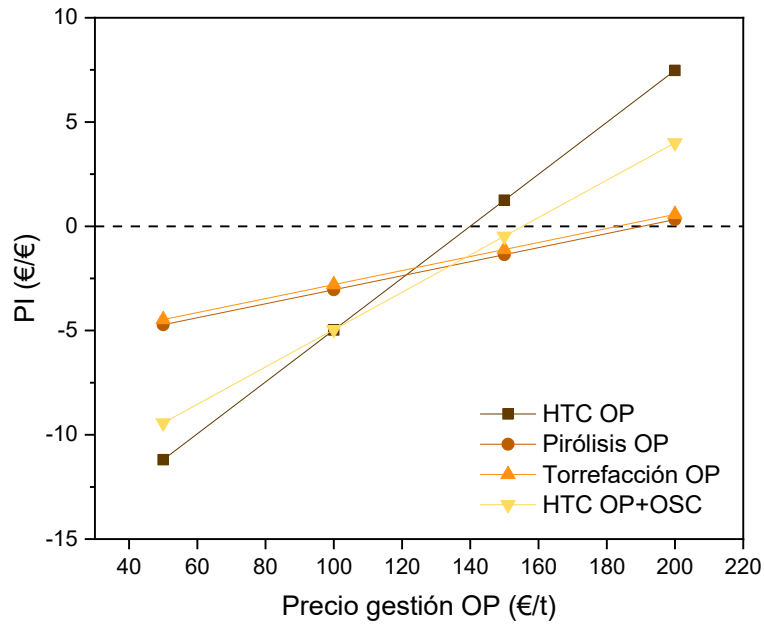
Del mismo modo, se puede ver cómo se modifica el precio de gestión del residuo de poda de olivo bajo esta nueva circunstancia (reducción del consumo energético en un 50%). En las figuras 7.19 y 7.20 se ve la variación del NPV y del PI con el aumento del precio de gestión.



**Figura 7.19. Variación del NPV con el precio de gestión de la poda de olivo como residuo cuando el consumo energético es la mitad del estimado**

En esta nueva consideración, los precios de gestión necesarios para hacer rentables las plantas se reducen, como era de esperar. Sin embargo, con valores entre 140 y 190 €/t, esta medida sigue sin ser viable. Siguen siendo precios demasiado elevados para evaluarlos. Esta medida, por tanto, carece de sentido en ambas propuestas, ya que sería necesario aumentar muchísimo este coste (el precio actual de gestión es aproximadamente 20 €/t). Comparando este precio con los necesarios para hacer rentable una planta de estas características se ve claramente la inviabilidad de esta consideración.

La variación del PI sigue la misma tendencia que el NPV, obteniéndose como era de esperar, los mismos valores para este coste de gestión que los obtenidos en la figura 7.19.



**Figura 7.20. Variación del NPV con el precio de gestión de la poda de olivo como residuo cuando el consumo energético es la mitad del estimado**

#### 7.4 CONCLUSIONES

Tras analizar los parámetros que mayor peso tienen sobre el total de los gastos de una planta para las 4 alternativas propuestas en este trabajo se puede concluir que bajo las circunstancias planteadas, ninguna de estas tecnologías es económicamente rentable. El consumo energético (electricidad) es el punto principal sobre el que actuar, siguiendo este modelo. Sin embargo, hay que destacar que, a nivel industrial, estos proyectos no funcionan con esta fuente de energía, sino que utilizan otro combustible más barato para generar el calor necesario para la reacción. Además, en esta estimación no se han tenido en cuenta los otros productos generados en los tratamientos, que se suelen recircular para aprovecharlos de nuevo en el proceso. Por este motivo los consumos eléctricos son tan elevados, ya que son condiciones extrapoladas de laboratorio. En el caso de pirólisis y torrefacción, las fracciones gaseosa y líquida tienen un contenido energético que se puede aprovechar para obtener la energía necesaria para el tratamiento. En el caso de HTC las otras fracciones generadas no tienen componente energético, pero sí son susceptibles de convertirse en otros productos de valor añadido.

Aplicando el método de flujo de caja descontado (DCF) se puede ver que ninguno de los procesos es rentable bajo estas condiciones. Como trabajo futuro se ha planteado el análisis más detallado de todos estos tratamientos, pero considerando condiciones reales de funcionamiento, es decir, sustituyendo la electricidad por un combustible tipo gas natural, biogás o biometano que proporcione la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones, de una manera más eficiente y barata.

Aun con esto, se puede decir que en el escenario base, el mejor resultado en cuanto a NPV, se encuentra para el proceso de HTC de la mezcla de poda de olivo y compost que no cumple especificaciones, seguido del HTC de la poda sola. Sin embargo, el PI es menor para la pirólisis y torrefacción. Esto indica que por cada € invertido en estos procesos, se pierde menos dinero que en los otros. Esto se explica por las diferentes inversiones necesarias en cada caso.

Los diferentes escenarios evaluados dan información acerca de cuánto se debería modificar un parámetro para hacer rentables las plantas. Solo considerando los ingresos bien por venta del char generado o por la gestión del residuo, se ve que estos precios tendrían que ser muy elevados, lo que hace que estos escenarios no sean realistas, ya que es imposible ser competitivos en un mercado como el actual con precios de combustible sólido de más de 1 €/kg. Lo mismo sucede con la gestión de residuos, si actualmente se paga en torno a 20 €/t, no se puede proponer pagar más de 300 €/t necesarios para rentabilizar estos proyectos.

Sin embargo, acercándose a escenarios más realistas, como puede ser la reducción del consumo energético en un 50% respecto al estimado inicialmente, estos precios se reducen a la mitad aproximadamente. Esto hace que se puedan solicitar medidas como incentivos o subvenciones a proyectos enfocados a la bioeconomía y la gestión de residuos, que hagan que estas propuestas sean rentables económicamente.

Debido a que el consumo energético es el principal factor de gasto (entre un 70 y un 90% dependiendo de la tecnología), la modificación del resto de

---

parámetros no supone grandes cambios en el total. Por ejemplo, cubriendo el total de la inversión necesaria para las plantas, los proyectos seguirían sin ser rentables. O reduciendo el precio de la electricidad hasta valores de 0.02 €/kWh, tampoco se conseguiría rentabilidad para ninguna de las alternativas planteadas.

Las conclusiones así obtenidas indican que el punto sobre el que actuar en estos proyectos es el consumo energético necesario para llevar a cabo las reacciones de carbonización del residuo. Aprovechando las otras fases generadas en los tratamientos se añade valor a los mismos, ya que es posible utilizar tanto los líquidos como los gases generados. No obstante, si solo tenemos en cuenta el producto sólido, como es el caso, a la hora de comparar estas tecnologías económicamente podemos decir que de entre todos los tratamientos, aquellos realizados en húmedo (HTC) presentan un NPV menor que los realizados en seco (pirólisis y torrefacción). Aunque es cierto, que el PI de estas últimas es menor que para las primeras.

## 7.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Baena-Moreno FM, Zhang Z, Zhang XP, Reina TR. Profitability analysis of a novel configuration to synergize biogas upgrading and Power-to-Gas. *Energy Convers Manag* 2020;224:113369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113369>.
- [2] Seider, Seader, Lewin, Widagdo. *product and process Design Principles*. 2009.
- [3] López R, González-Arias J, Pereira FJ, Fernández C, Cara-Jiménez J. A techno-economic study about HTC processes coupled with power facilities and oxy-combustion systems. *Energy* 2020:119651. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119651>.
- [4] *Energía I para la D y A de la. Biomasa:Experiencias con biomasa agrícola y forestal para uso energético*. 2008.
- [5] Saba A, McGaughy K, Reza M. Techno-Economic Assessment of Co-Hydrothermal Carbonization of a Coal-Miscanthus Blend. *Energies* 2019;12:630. <https://doi.org/10.3390/en12040630>.
- [6] Doddapaneni TRKC, Praveenkumar R, Tolvanen H, Rintala J, Konttinen J. Techno-economic evaluation of integrating torrefaction with anaerobic digestion. *Appl Energy* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.045>.
- [7] Cucchiella F, D'Adamo I, Gastaldi M, Miliacca M. A profitability analysis of small-scale plants for biomethane injection into the gas grid. *J Clean Prod* 2018;184:179–87. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.243>.
- [8] Ferella F, Cucchiella F, D'Adamo I, Gallucci K. A techno-economic assessment of biogas upgrading in a developed market. *J Clean Prod* 2019;210:945–57. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.073>.
- [9] Cucchiella F, D'Adamo I, Gastaldi M. An economic analysis of biogas-biomethane chain from animal residues in Italy. *J Clean Prod*

- 2019;230:888–97. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.116>.
- [10] Pérez-Fortes M, Schöneberger JC, Boulamanti A, Tzimas E. Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Appl Energy* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
- [11] Salario medio anual por sectores de actividad económica y periodo.(10911) n.d. <https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=10911#!tabs-tabla> (accessed February 6, 2021).
- [12] Thermal coal price 2013-2019 | Statista n.d. <https://www.statista.com/statistics/214236/thermal-coal-prices-since-2003/> (accessed November 23, 2020).
- [13] Informe de Precios de la Biomasa para Usos Térmicos Datos correspondientes al 4 ° Trimestre de 2019. n.d.
- [14] Baena-Moreno FM, Malico I, Rodríguez-Galán M, Serrano A, Feroso FG, Navarrete B. The importance of governmental incentives for small biomethane plants in South Spain. *Energy* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118158>.
- [15] Lucian M, Fiori L. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Process design, modeling, energy efficiency and cost analysis. *Energies* 2017;10. <https://doi.org/10.3390/en10020211>.
- [16] Babler MU, Phounglamcheik A, Amovic M, Ljunggren R, Engvall K. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Appl Energy* 2017;207:123–33. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.034>.
- [17] Gómez N, Rosas JG, Cara J, Martínez O, Albuquerque JA, Sánchez ME. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. *J Clean Prod* 2016;120:181–90. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.082>.

- [18] Baena-Moreno FM, Sebastia-Saez D, Wang Q, Reina TR. Is the production of biofuels and bio-chemicals always profitable? Co-production of biomethane and urea from biogas as case study. *Energy Convers Manag* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113058>.



## 8. Conclusions





## 8.1 GENERAL CONCLUSIONS

The purpose of this research work was based on the evaluation of alternatives for the management of two abundant and problematic wastes in Spain. After studying different thermochemical treatments (HTC, pyrolysis and torrefaction) it can be concluded that the solid product obtained from all of them can be a more than valid substitute for the fossil coal that is currently used in most companies and thermal power plants. Biomass residues from olive tree pruning and off-specification compost can be converted into a solid char with similar properties to those of high-quality coal. In this way, it is possible to eliminate a waste at the same time as its energy recovery is achieved, boosting the implementation of new ways to promote the circular economy.

From the different experimental chapters evaluated throughout this thesis, the following conclusions can be drawn.

### **Regarding the hydrothermal carbonization of olive tree pruning:**

- Hydrothermal carbonization is a suitable thermal treatment for the management of biomass wastes, obtaining carbonized products similar to high-quality coals.
- In the hydrothermal treatment of olive tree pruning, hydrochars with higher heating values greater than 28 MJ/kg can be obtained, since during this treatment the cellulose and hemicellulose in the biomass are degraded, therefore lignin turns out to be the main component.
- The reaction parameters during HTC have an important effect on the obtained solid product. Less severe reaction conditions lead to a lower carbon conversion while increasing the severity of the process increases the energy densification of the product.
- To obtain a solid biofuel with similar properties to those of lignite, it is not necessary to treat the biomass at reaction temperatures above 250 °C, nor to maintain the process for more than 3 hours.

**Regarding the joint management of olive tree pruning and off-specification compost by HTC:**

- The energy recovery of off-specification compost which does not meet the requirements for being used as soil amendment, can be achieved if it is blended with a lignocellulosic biomass and this blend is subjected to a subsequent HTC treatment.
- Off-specification compost does not show proper conversion results by itself due to its high concentration of inert material. However, blends of 25% of this waste with 75% of olive tree pruning make it possible to obtain a suitable biofuel for substituting fossil coal.
- This blend shows the best performance in terms of chemical analysis, higher heating values and behaviour during combustion, as well as being the one that offers the higher energy yield.

**Regarding the comparison of dry and wet thermal treatments of olive tree pruning:**

- For olive tree pruning, both dry (pyrolysis and torrefaction) and wet (HTC) thermal treatments allow the change of the initial structure of the biomass towards a carbonized one that can be used as biofuel.
- The pyrolysis treatment concentrates the carbon in the char to a greater extent, making its heating value greater, however, it also concentrates the inorganic matter, increasing the percentage of ashes present in these chars.
- In the comparison of different thermal technologies for the treatment of olive tree pruning, the higher mass yields are obtained for the torrefaction process, also being the process with the lowest energy consumption.
- The HTC treatment presents several points of optimization to improve both the product yields and the energy consumption during the reaction.

---

**Regarding the economic study of the different thermal treatments studied:**

- The economic analysis of the different treatments indicates that, if only the carbonized produced is considered as revenue, none of the scenarios proposed is profitable.
- The comparison of these treatments with the extrapolated laboratory data indicates that the best results in terms of net present value are obtained for the hydrothermal carbonization of the compost and olive tree pruning blend.
- In an industrial scenario with an assumption of energy consumption reduced by half, with incentives for projects focused on the bioeconomy and waste management, these alternatives can be economically profitable.
- Char sales prices of at least 0.56 €/kg would be needed to make the project profitable in this case. Even though these values remain high, compared to the sale price of coal (0.065 €/kg), the environmental benefit of the substitution of fossil fuels makes this alternative plausible.

To sum up, waste management through thermochemical processes is possible, obtaining a solid product that can be used as solid biofuel that is aimed at replacing fossil fuels, thus being an environmental-friendly alternative but which needs improvements to be economically viable.

## 8.2 FUTURE WORK

Through the thermochemical treatments exposed in this work, biomass wastes reveal a high potential to obtain different added-value products. This research was focused on the solid fraction, but the valorisation of the liquid and gaseous fractions also generated in these processes have been proposed as future research.

Based on the results offered in the economic assessment in chapter 7, if only the solid phase for the different treatments is considered as revenue, no economic profitability is achieved in any case. For this reason, the valorisation of the other fractions generated in the processes (liquid and gaseous) is proposed as future work.

Currently, greenhouse gas emissions reduction and circular economy are challenges that our society needs to face. Therefore, new research routes are needed. The gaseous phase produced during the hydrothermal carbonization process is mainly composed of CO<sub>2</sub>, so it has not a current use. To improve the viability of this process, this stream can be treated by catalytic means through the "Reverse Water-Gas Shift" reaction to convert the generated CO<sub>2</sub> into syngas. This gas can be further used as fuel or to synthesize other products such as synthetic liquid hydrocarbon fuels. The preliminary results of this proposal are included in appendix III. In the same way, the conversion of the present CO<sub>2</sub> in this gaseous stream to CH<sub>4</sub> through bioelectrochemical systems is proposed, thus joining the different research fields explored in the IQUIMAB research group.

The liquid fraction obtained from HTC can also be used for the extraction of high added-value chemicals such as 5-HMF. This is a compound highly demanded in biorefineries due to its high-level market potential. Purification of this liquid phase could be carried out, for example, by means of membrane technology.

For economic feasibility studies and scaling up to industrial levels, modifications in energy consumption need to be considered. The preliminary techno-economic analysis carried out in this thesis provides new insights for this

---

topic. Energy sources cheaper than electricity will be evaluated to improve the overall profitability of the processes. In the same way, the introduction of revenues and costs for the other fractions should be introduced within the global stage of the process. It would also be interesting to carry out a life cycle analysis to calculate the carbon footprint of each of the alternatives proposed throughout this work.





## 9. Apéndices y Anexos





## APÉNDICE 1: PARÁMETROS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Para calcular la temperatura de ignición ( $T_i$ ) se utilizan los perfiles de combustión obtenidos del análisis termogravimétrico. Para ello se realiza el siguiente procedimiento. Primero se traza una línea vertical a través del punto máximo de DTG (curva azul) que lo llamaremos punto A, hasta que corta la curva de TG (punto B). En segundo lugar, se traza una tangente a la curva TG en este punto B buscando la intersección con la línea de nivel inicial de TG extendida. Esta intersección se marca con el punto C. Trazando una línea vertical desde este punto hasta cortar con el eje de abscisas se marca la temperatura de ignición (punto D).

Del mismo modo se puede calcular la temperatura de burnout ( $T_b$ ), que es la temperatura a la cual termina la combustión. El procedimiento a seguir es el siguiente. La tangente que se trazó desde el punto B se alarga hasta alcanzar la línea de nivel final de TG extendida. El punto de intersección se nombra como E. La línea vertical desde este punto con el eje de abscisas marca la temperatura de burnout para esta muestra.

Estas dos temperatura así calculadas permiten el cálculo de diferentes índices asociados a la caracterización térmica de los productos.

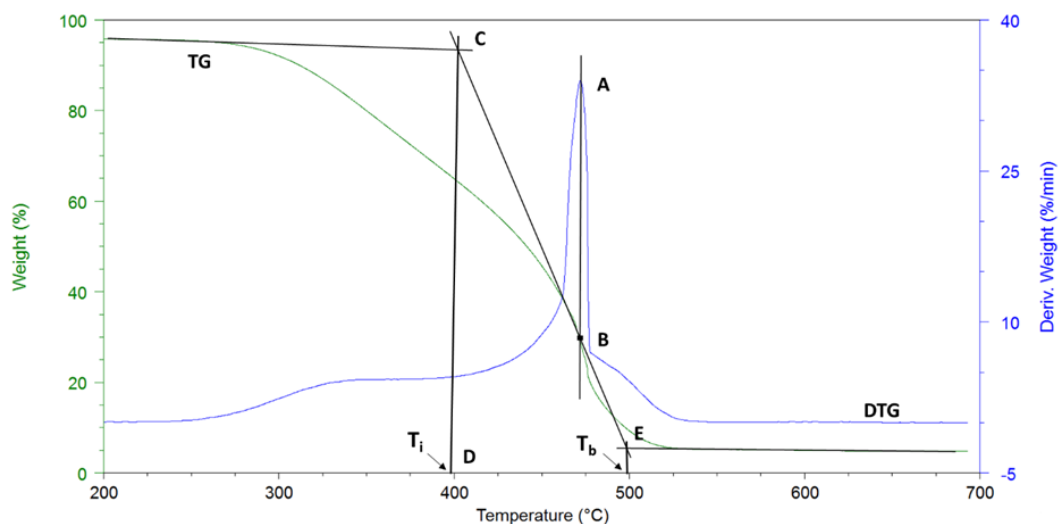


Figura A1.1. Perfil tipo de combustión para el cálculo de las temperaturas de combustión

**APÉNDICE 2: PARÁMETROS ENERGÉTICOS CAPÍTULO 6**

Para el cálculo de los parámetros energéticos utilizados en el capítulo 6 se han seguido las siguientes ecuaciones.

Primero se ha calculado la energía necesaria para reducir el contenido de humedad de las muestras de poda de olivo hasta un 10%. Para ello se toma el valor inicial de humedad de la muestra (28.3%), una temperatura de entrada de 25 °C y una de salida de 80 °C, y los tres caudales de entrada de muestra al reactor. Para calcular el caudal de muestra húmeda a introducir se emplea la fórmula A2.1:

$$Q_{\text{hum}} = \frac{Q_{\text{seco}} - (0.1 \cdot Q_{\text{seco}})}{\frac{(100 - \text{Hum})}{100}} \quad (\text{A2.1})$$

donde  $Q_{\text{hum}}$  es el caudal de muestra húmeda a introducir a secar, Hum es el contenido en humedad de la muestra y  $Q_{\text{seco}}$  es el caudal de muestra seca que sale.

El calor específico de la muestra húmeda ( $C_p$ ) se puede estimar mediante la expresión A2.2, conociendo el contenido en agua de la muestra [1]:

$$C_p = 4.19 \cdot \frac{\text{Hum}}{100} + 0.84 \cdot \frac{100 - \text{Hum}}{100} \quad (\text{A2.2})$$

Por tanto, la energía necesaria para secar ese caudal de muestra viene dado por la expresión A2.3:

$$E_{\text{sec}} = Q_{\text{seco}} \cdot C_p \cdot (T_{\text{out}} - T_{\text{in}}) + (X_{\text{in\_out}} \cdot Q_{\text{seco}} \cdot 2308) \quad (\text{A2.3})$$

donde  $E_{\text{sec}}$  es la energía necesaria para el secado del caudal de muestra (MJ/h),  $T_{\text{out}}$  es la temperatura de salida,  $T_{\text{in}}$  es la temperatura de entrada,  $X_{\text{in\_out}}$  es el cociente entre la cantidad de agua retirada (kg/h) y el caudal de muestra seca (kg/h) y 2380 es la entalpía de evaporación del agua a 80 °C en kJ/kg. Para el tratamiento HTC no es necesario tener en cuenta el paso previo de secado.

Para obtener la energía de secado en MJ/kg de char producido se sigue la expresión A2.4:

$$E_s(\text{MJ/kg}) = \frac{E_{\text{sec}}}{Q_{\text{seco}} \cdot \text{Rto sólido}} \cdot 100 \quad (\text{A2.4})$$

donde  $E_s$  es la energía necesaria para el secado de las muestras en MJ/kg de char producido,  $Q_{\text{seco}}$  es el caudal de entrada de biomasa al reactor, y Rto sólido es el rendimiento sólido de cada proceso a las diferentes condiciones de reacción. En el caso de HTC,  $E_s$  es cero, ya que no es necesario secar la muestra para el tratamiento.

La energía necesaria para llevar a cabo la reacción en cada uno de los tratamientos ( $E_r$ ) en MJ/kg de char, viene dada por la expresión A2.5:

$$E_r(\text{MJ/kg}) = \frac{E_r (\text{MJ/h})}{Q_{\text{seco}}} \cdot 100 \quad (\text{A2.5})$$

donde  $E_r$  (MJ/h) es la energía medida directamente del equipo de pirólisis, torrefacción o HTC y  $Q_{\text{seco}}$  es el caudal de entrada de biomasa.

Para la energía contenida en las muestras ( $E_m$ ) se sigue la expresión A2.6:

$$E_m = \text{Rto sólido} \cdot \text{PCS} \quad (\text{A2.6})$$

donde Rto sólido es el rendimiento sólido obtenido en cada tratamiento y PCS es el poder calorífico de cada muestra (MJ/kg).

### APÉNDICE 3: PARÁMETROS ECONÓMICOS CAPÍTULO 7

Los cálculos técnicos para el análisis económico de los diferentes tratamientos expuestos en el capítulo 7 se detallan en este apéndice.

#### HTC poda de olivo

El primer caso estudiado es el de HTC de poda de olivo. Para el cálculo del tamaño del reactor se utilizó una estimación directa a partir de los datos obtenidos en el laboratorio. Esta estimación presenta, por tanto, un  $\pm 20\%$  de error.

Para todos los casos se ha partido de una base de 10000 t/año de poda de olivo, lo que hace que el caudal de entrada a los procesos sea 1250 kg/h. Con esto, el volumen de reactor de HTC necesario para tratar esta cantidad es de 150 m<sup>3</sup>.

Se considera que la poda ya viene cortada y lista para introducir en el reactor, sin necesidad de tratarla previamente de ningún modo. Por tanto, solo se han añadido dos equipos a mayores del reactor. Un filtro para separar las fases sólida y líquida una vez haya finalizado el proceso, y un secadero para la fase sólida. En este punto se ha considerado que, tras el filtrado, la cantidad de humedad remanente en la muestra es la misma que la humedad inicial.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la inversión realizada en este caso se detallan a continuación:

$$\text{Coste reactor (\$)} = 10^{(k_1 + k_2 \times \log(V) + k_3 \times \log(V)^2)} \times \text{FBM} \quad (\text{A3.1})$$

$$\text{Coste filtro (\$)} = \exp(k_1 - k_2 \times \ln(Q) + k_3 \times \ln(Q)^2) \quad (\text{A3.2})$$

$$\text{Coste secadero(\$)} = \exp(k_1 + k_2 \times \ln(\text{ER}) - k_3 \times \ln(\text{ER})^2) \quad (\text{A3.3})$$

Los equipos seleccionados se han tomado de la base de datos encontrada en [2] y [3]. Los parámetros necesarios para estos cálculos se encuentran en la tabla A3.1. El cambio de dólares a euros se ha hecho tomando como referencia el valor de cambio actual 0.84 €/\\$ (2020)

**Tabla A3.1: Parámetros para el cálculo de los costes de inversión para la planta HTC de poda de olivo**

Reactor HTC	k1	4.1052
	k2	0.532
	k3	-0.0005
	FBM	4
	V (m <sup>3</sup> )	150
	Coste (k€)	612.14
	Filtro	k1
k2		0.358
k3		0.05853
Q (lb/h)		1076.71
Coste (k€)		58.35
Secadero		k1
	k2	0.8526
	k3	0.0229
	Ratio evaporación (kg/h)	138.14
	Coste (k€)	163.89

Los equipos auxiliares se consideran como un 20% de la inversión total que es la suma de estos tres equipos principales.

### **HTC mezcla poda de olivo y compost**

Para el tratamiento de HTC de la mezcla de OP junto a OSC se han utilizado las mismas condiciones de reacción con los datos obtenidos de los ensayos en laboratorio. Al tratarse del mismo proceso se consideran los mismos equipos. Sin embargo, las dimensiones del filtro y del secadero son diferentes ya que la cantidad de hidrochar obtenido es distinta y presenta diferente humedad. Los parámetros para este caso se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla A3.2: Parámetros para el cálculo de los costes de inversión para la planta HTC de OP + OSC**

Reactor HTC	k1	4.1052
	k2	0.532
	k3	-0.0005
	FBM	4
	V (m <sup>3</sup> )	150
	Coste (k€)	612.14
	<hr/>	
Filtro	k1	10.7951
	k2	0.358
	k3	0.05853
	Q (lb/h)	1398.18
	Coste (k€)	66.06
	<hr/>	
Secadero	k1	8.0556
	k2	0.8526
	k3	0.0229
	Ratio evaporación (kg/h)	179.39
	Coste (k€)	190.94
	<hr/>	

Al igual que en el caso anterior, los equipos auxiliares se han tenido en cuenta como un 20% del coste de inversión total.

### **Pirólisis y torrefacción poda de olivo**

En este caso los equipos necesarios son un secadero inicial para reducir la humedad de la muestra hasta un 10% [4], un horno pirolizador y un intercambiador de calor final para condensar los gases de salida del proceso, y así separar la parte líquida de la gaseosa. En la tabla A3.3 se detallan los cálculos y el coste de estos equipos. Tanto para la pirólisis como para la torrefacción se han considerado los mismos equipos, ya que los parámetros de entrada y el residuo son los mismos.



Para el cálculo del secadero se han utilizado los mismos parámetros que para el proceso de HTC, basándose en la información recabada de la referencia [2], pero modificando el ratio de evaporación. Para el horno pirolizador se ha tomado como referencia el coste calculado por Doddapaneni et al. y se ha escalado según la capacidad de la planta [5]. Para ello se ha utilizado la fórmula:

$$\text{Coste pirolizador} = C_0 * \left(\frac{A}{A_0}\right)^n \quad (\text{A3.4})$$

donde C y A son el coste y la capacidad de la planta que queremos calcular;  $C_0$  y  $A_0$  son el coste y la capacidad de la planta de referencia, que en este caso son 14627 k€ y 18 t/h; y n es el factor de escala, que normalmente varía entre 0.6 y 0.8, por lo que aquí se ha seleccionado 0.6.

Para el intercambiador se ha seguido la formula sacada del libro *Chemical Engineering Design Principles* para estos equipos [6]. Los parámetros necesarios se dan en la tabla A3.3.

$$\text{Coste intercambiador} = a + b * s^n \quad (\text{A3.5})$$

**Tabla A3.3: Parámetros para el cálculo de los costes de inversión de la planta de pirólisis de poda de olivo**

Pirolizador	V (m <sup>3</sup> )	353.43
	Coste (k€)	2615.12
Intercambiador	a	28000
	b	54
	s	1043.96
	n	1.2
	Coste (k€)	254.37
Secadero	k1	8.0556
	k2	0.8526
	k3	0.0229
	Ratio evaporación (kg/h)	228.75
	Coste (k€)	219.49

Los costes de los equipos auxiliares se consideran un 20% de la inversión total de nuevo.

## ANEXO I: RESULTADOS CAPÍTULO 5

Tabla S1.1: Valores de  $E_a$  y  $R^2$  de las muestras de alimentación a los diferentes grados de conversión para los tres métodos iso-conversionales.

Muestra	$\alpha$	OFW		Vyazovkin		Friedman	
		$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
OP	0.1	106.83	0.8988	104.27	0.8842	108.32	0.8919
	0.2	154.38	0.9906	153.31	0.9895	157.86	0.9901
	0.3	157.95	0.9949	156.72	0.9943	161.44	0.9946
	0.4	168.83	0.9922	167.88	0.9913	172.74	0.9918
	0.5	171.10	0.9883	170.01	0.9869	175.01	0.9876
	0.6	167.15	0.9766	165.57	0.9737	170.71	0.9752
	0.7	174.48	0.9309	172.65	0.9227	178.10	0.9270
	Media	157.25		155.77		160.60	
C-OP75	0.1	120.18	0.9324	118.32	0.9236	122.38	0.9282
	0.2	154.94	0.9984	153.91	0.9982	158.46	0.9983
	0.3	161.77	0.9980	160.78	0.9977	165.47	0.9979
	0.4	173.74	0.9938	173.13	0.9931	177.95	0.9934
	0.5	185.10	0.9824	184.82	0.9805	189.77	0.9815
	0.6	175.71	0.9814	174.70	0.9793	179.77	0.9804
	0.7	173.00	0.9767	171.45	0.9739	176.72	0.9754
	Media	163.49		162.44		167.22	
C-OP50	0.1	104.98	0.9157	102.35	0.9028	106.39	0.9096
	0.2	156.31	0.9962	155.40	0.9957	159.92	0.996
	0.3	164.45	0.9985	163.63	0.9983	168.31	0.9984
	0.4	177.57	0.9968	177.17	0.9964	181.99	0.9966
	0.5	188.57	0.9907	188.50	0.9897	193.43	0.9902
	0.6	173.41	0.9899	172.25	0.9886	177.34	0.9893
	0.7	151.68	0.9725	148.83	0.9684	154.20	0.9705
	Media	159.57		158.30		163.08	
C-OP25	0.1	142.93	0.8687	142.21	0.8553	146.28	0.8623
	0.2	168.82	0.9961	168.62	0.9956	173.11	0.9959
	0.3	181.30	0.9978	181.44	0.9976	186.08	0.9977
	0.4	201.54	0.9929	202.46	0.9922	207.24	0.9927
	0.5	233.42	0.9789	235.74	0.9771	240.65	0.9780
	0.6	227.31	0.952	228.94	0.9478	234.03	0.9500
	0.7	179.24	0.5658	177.55	0.5361	183.06	0.5512
	Media	190.65		191.00		195.78	

---

Muestra	$\alpha$	OFW		Vyazovkin		Friedman	
		$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
		(kJ/mol)		(kJ/mol)		(kJ/mol)	
OSC	0.1	107.07	0.9814	104.48	0.9783	108.56	0.9799
	0.2	150.88	0.9977	149.79	0.9974	154.26	0.9976
	0.3	162.18	0.9848	161.33	0.9831	165.97	0.9840
	0.4	157.64	0.9490	156.27	0.9430	161.05	0.9461
	0.5	136.37	0.8910	133.52	0.8763	138.49	0.8840
	0.6	163.99	0.9332	161.44	0.9246	166.98	0.9291
	0.7	165.27	0.6156	161.95	0.5814	161.40	0.6053
	Media	149.06		146.97		150.96	

---

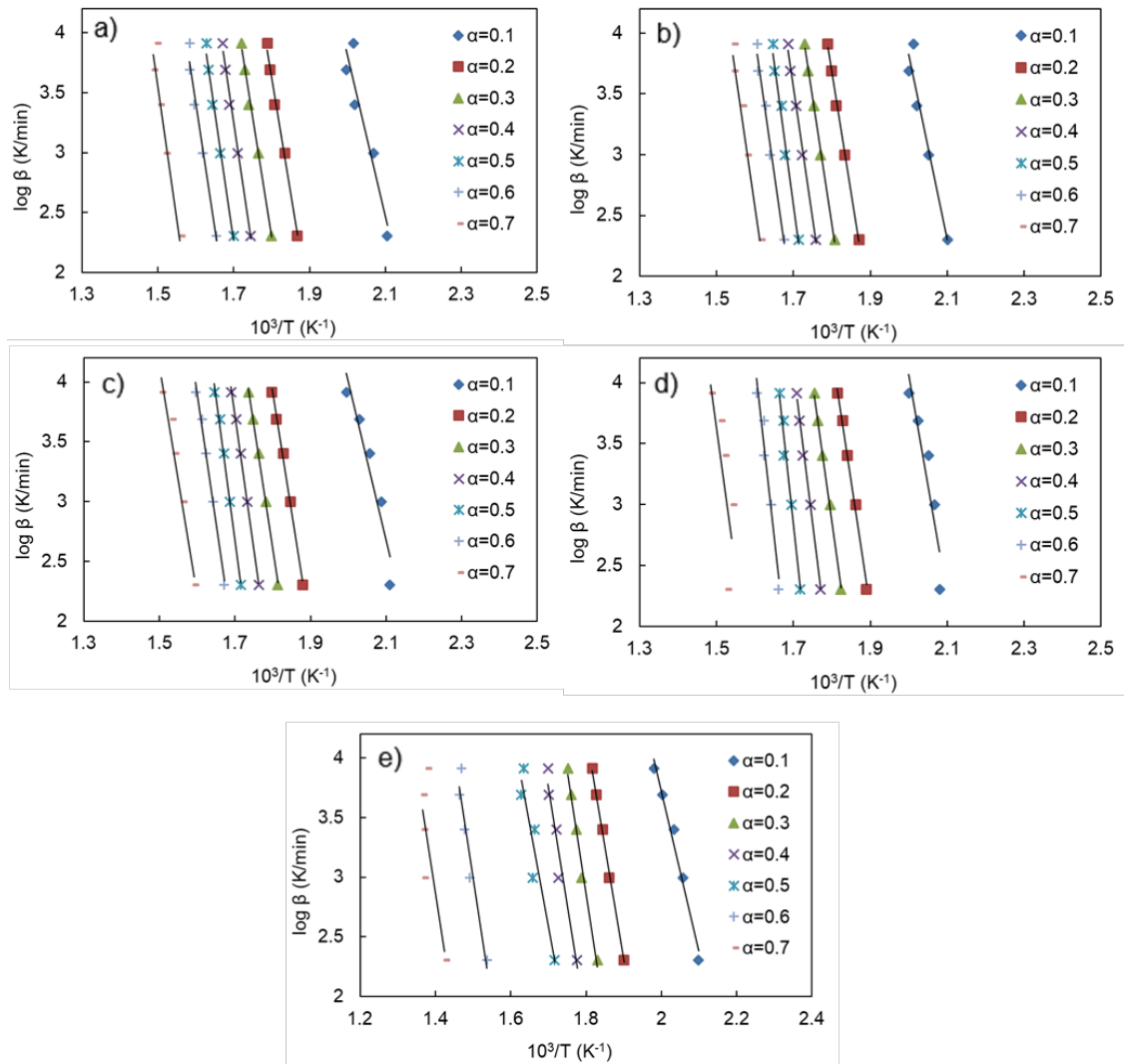
**Tabla S1.2: Valores de  $E_a$  y  $R^2$  de los hidrochares obtenidos a los diferentes grados de conversión para los tres métodos iso-conversionales**

Muestra	$\alpha$	OFW		Vyazovkin		Friedman	
		$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
H-OP	0.1	163.74	0.9829	162.56	0.9809	167.40	0.9820
	0.2	141.84	0.9943	138.87	0.9935	144.04	0.9939
	0.3	144.05	0.9970	140.64	0.9966	146.09	0.9968
	0.4	152.77	0.9949	149.27	0.9941	154.99	0.9945
	0.5	173.12	0.9770	170.25	0.9738	176.19	0.9754
	0.6	193.28	0.9470	191.15	0.9403	197.24	0.9438
	0.7	175.21	0.9213	171.90	0.9104	178.11	0.9161
	Media	163.43		160.66		166.29	
HC-OP75	0.1	187.44	0.9088	187.87	0.9005	192.53	0.9048
	0.2	146.31	0.9776	143.78	0.9745	148.85	0.9761
	0.3	143.75	0.9625	140.56	0.9568	145.89	0.9598
	0.4	162.00	0.8856	159.31	0.8710	164.87	0.8786
	0.5	169.47	0.8150	166.83	0.7939	172.56	0.8048
	0.6	166.02	0.8412	162.90	0.8216	168.77	0.8318
	0.7	160.75	0.8720	157.04	0.8545	163.07	0.8637
	Media	162.25		159.76		165.22	
HC-OP50	0.1	174.02	0.8709	174.12	0.8592	178.59	0.8652
	0.2	128.79	0.9311	125.47	0.9205	130.47	0.9261
	0.3	122.66	0.9033	118.51	0.8873	123.77	0.8957
	0.4	131.91	0.8410	127.85	0.8177	133.31	0.8299
	0.5	132.99	0.7914	128.68	0.7623	134.29	0.7775
	0.6	128.24	0.7799	123.37	0.7366	129.14	0.7541
	0.7	131.78	0.7545	126.77	0.7198	132.70	0.7379
	Media	135.77		132.11		137.47	
HC-OP25	0.1	99.58	0.9527	96.20	0.9441	100.48	0.9487
	0.2	131.06	0.9533	128.08	0.9461	132.97	0.9499
	0.3	119.38	0.9551	115.24	0.9468	120.41	0.9512
	0.4	125.42	0.9254	121.18	0.9123	126.56	0.9192
	0.5	131.03	0.8843	126.74	0.8655	132.29	0.8754
	0.6	127.89	0.8635	123.13	0.8408	128.61	0.8527
	0.7	126.61	0.8168	121.45	0.7871	127.32	0.8027
	Media	123.00		118.86		124.09	

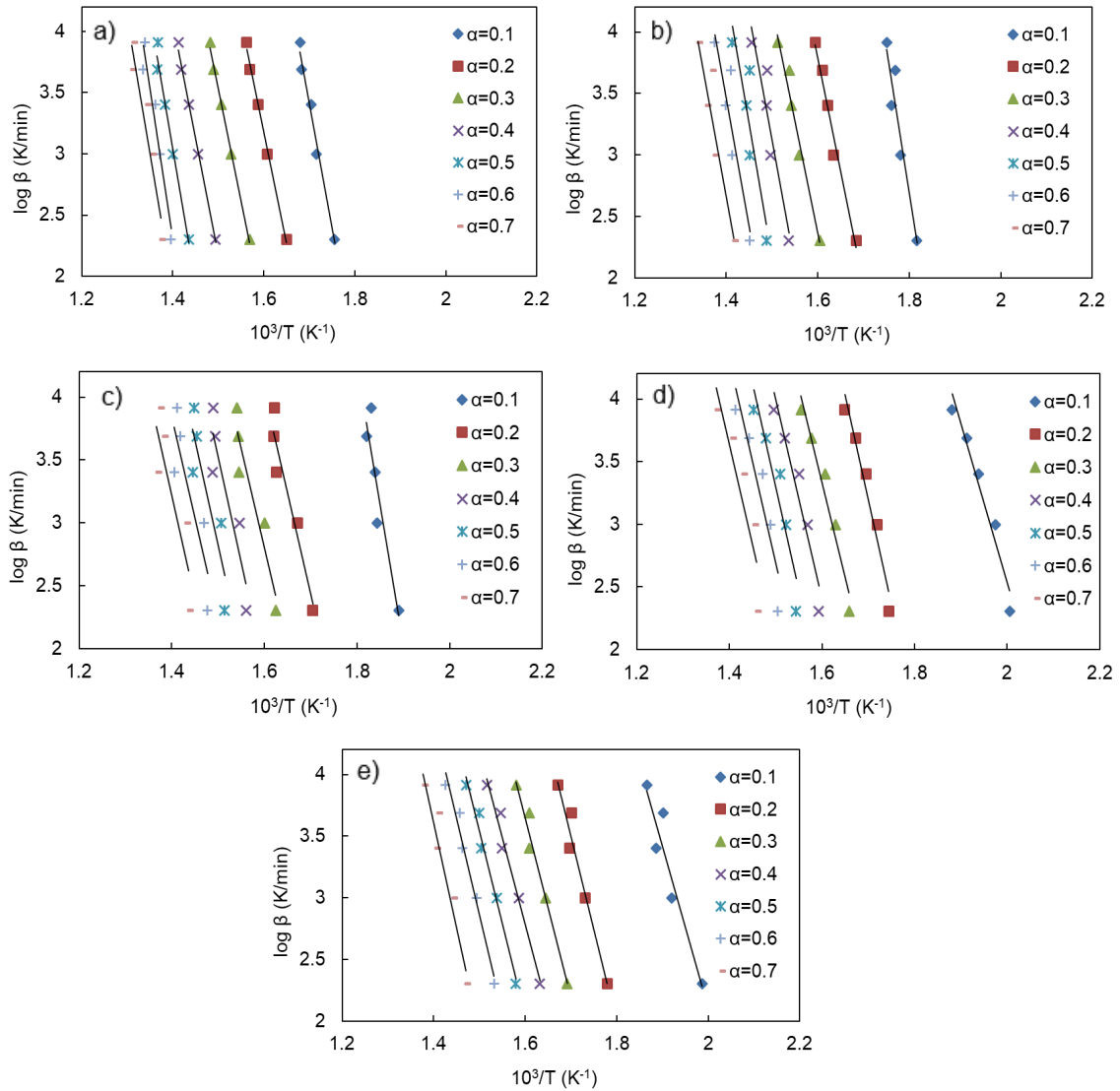
---

Muestra	$\alpha$	OFW		Vyazovkin		Friedman	
		$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$	$E_a$	$R^2$
		(kJ/mol)		(kJ/mol)		(kJ/mol)	
H-OSC	0.1	103.80	0.9079	100.57	0.8932	104.88	0.9009
	0.2	119.71	0.9590	116.30	0.9522	121.12	0.9558
	0.3	115.42	0.9713	111.27	0.9660	116.35	0.9688
	0.4	111.72	0.9761	106.98	0.9712	112.26	0.9738
	0.5	119.11	0.9791	114.41	0.9749	119.85	0.9771
	0.6	123.26	0.9728	118.42	0.9673	124.04	0.9702
	0.7	135.36	0.9429	130.73	0.9328	136.57	0.9382
	Media	118.34		114.10		119.29	

---



**Figura S1.1: Curvas del ajuste del modelo cinético propuesto por OFW para los diferentes grados de conversión para la combustión de las muestras de alimentación a) OP; b) C-OP75; c) C-OP50; d) C-OP25; e) OSC a las diferentes velocidades de calentamiento**



**Figura S1.2: Curvas del ajuste del modelo cinético propuesto por OFW para los diferentes grados de conversión para la combustión de los hidrocharcos obtenidos a) H-OP; b) HC-OP75; c) HC-OP50; d) HC-OP25; e) H-OSC para las diferentes velocidades de calentamiento**



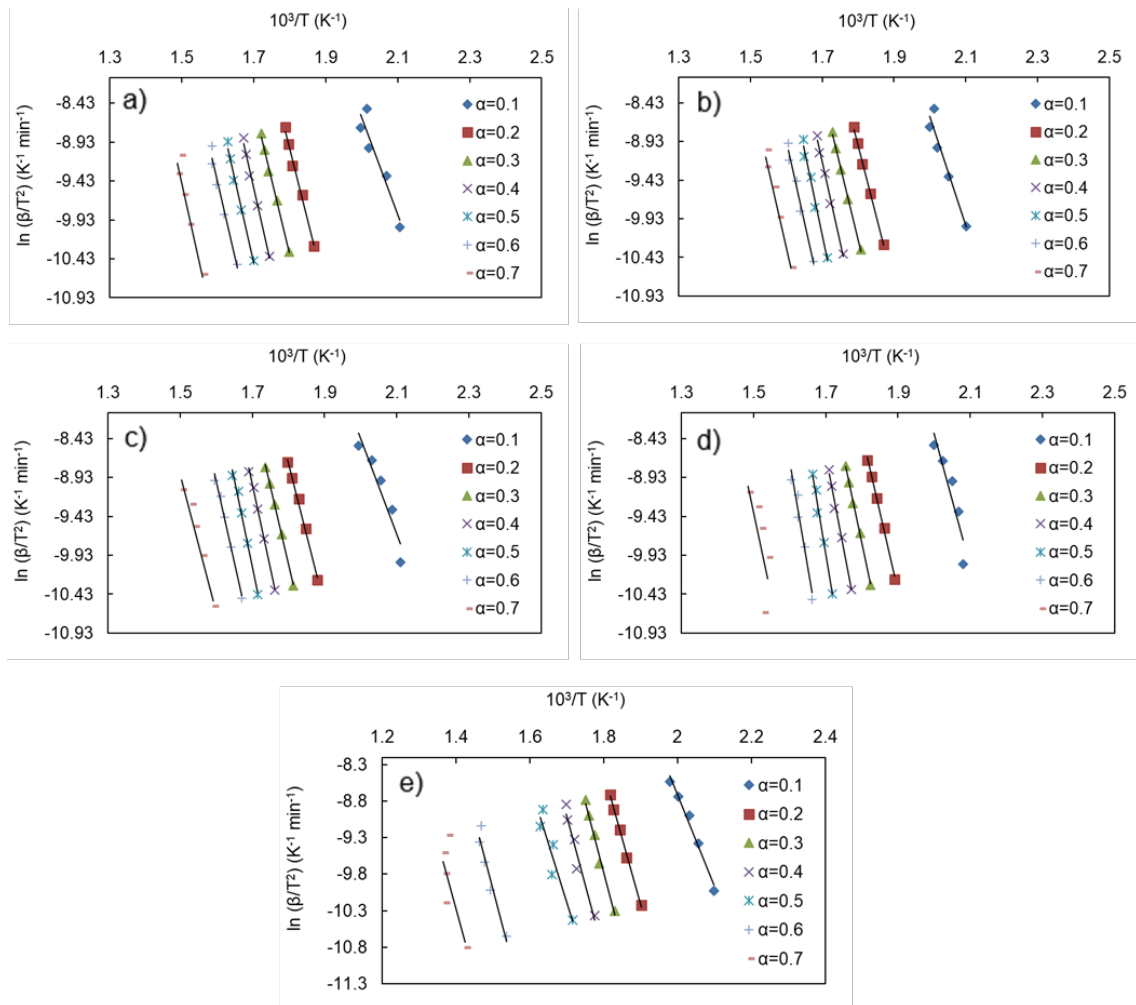
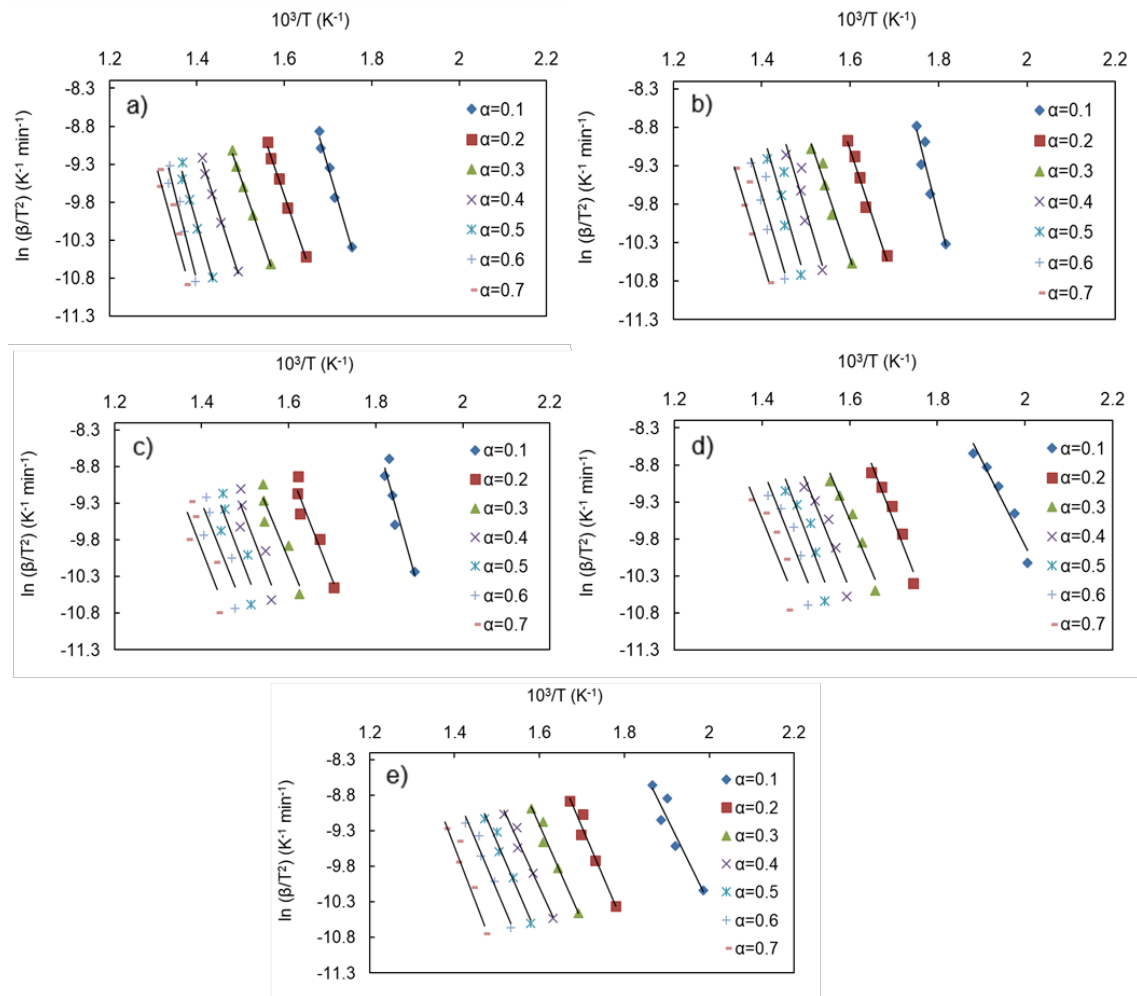


Figura S1.3: Curvas del ajuste del modelo cinético propuesto por Vyazovkin para los diferentes grados de conversión para la combustión de las muestras de alimentación a) OP; b) C-OP75; c) C-OP50; d) C-OP25; e) OSC a las diferentes velocidades de calentamiento



**Figura S1.4: Curvas del ajuste del modelo cinético propuesto por Vyazovkin para los diferentes grados de conversión para la combustión de los hidrocharres obtenidos a) H-OP; b) HC-OP75; c) HC-OP50; d) HC-OP25; e) H-OSC para las diferentes velocidades de calentamiento**

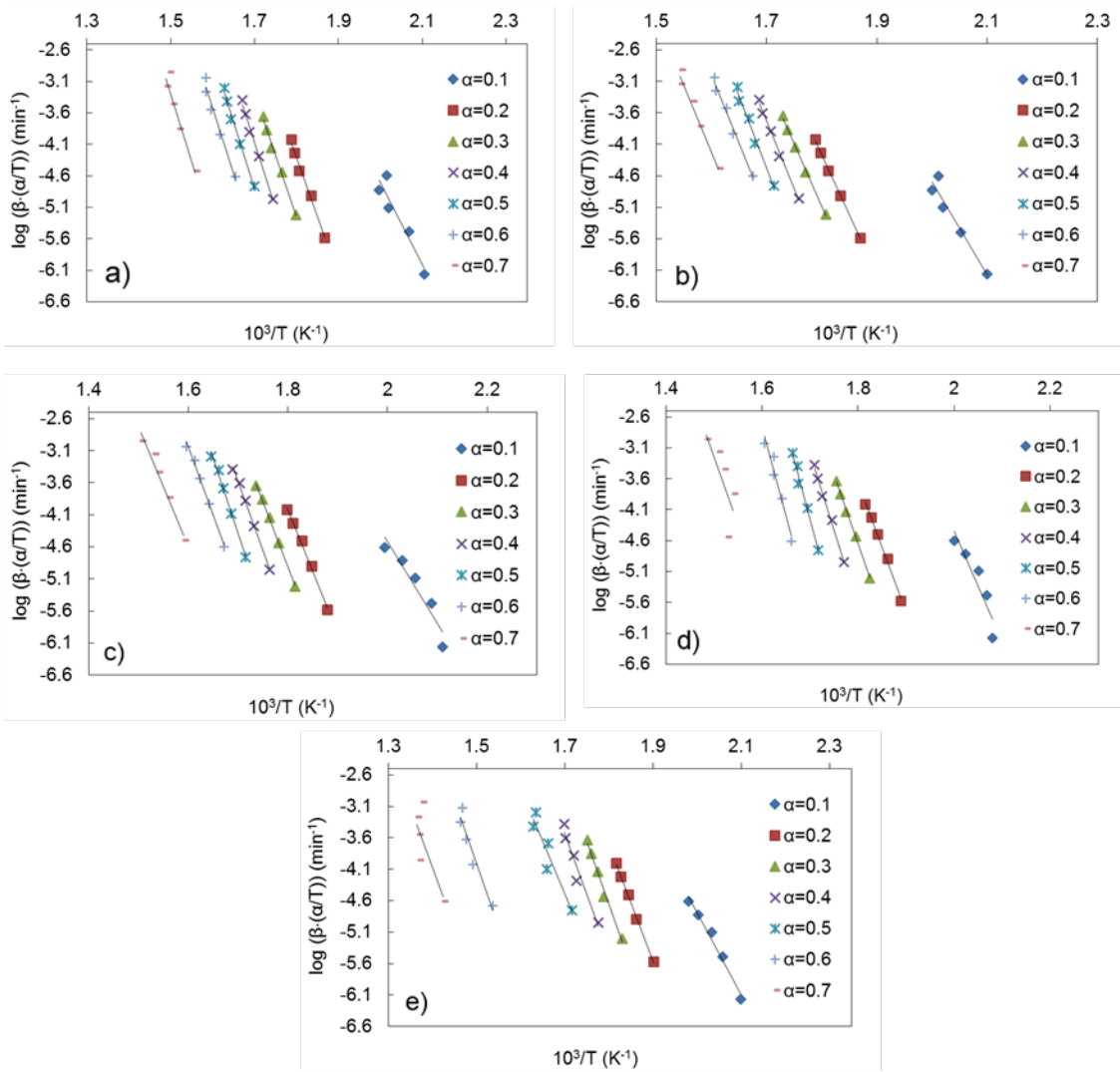
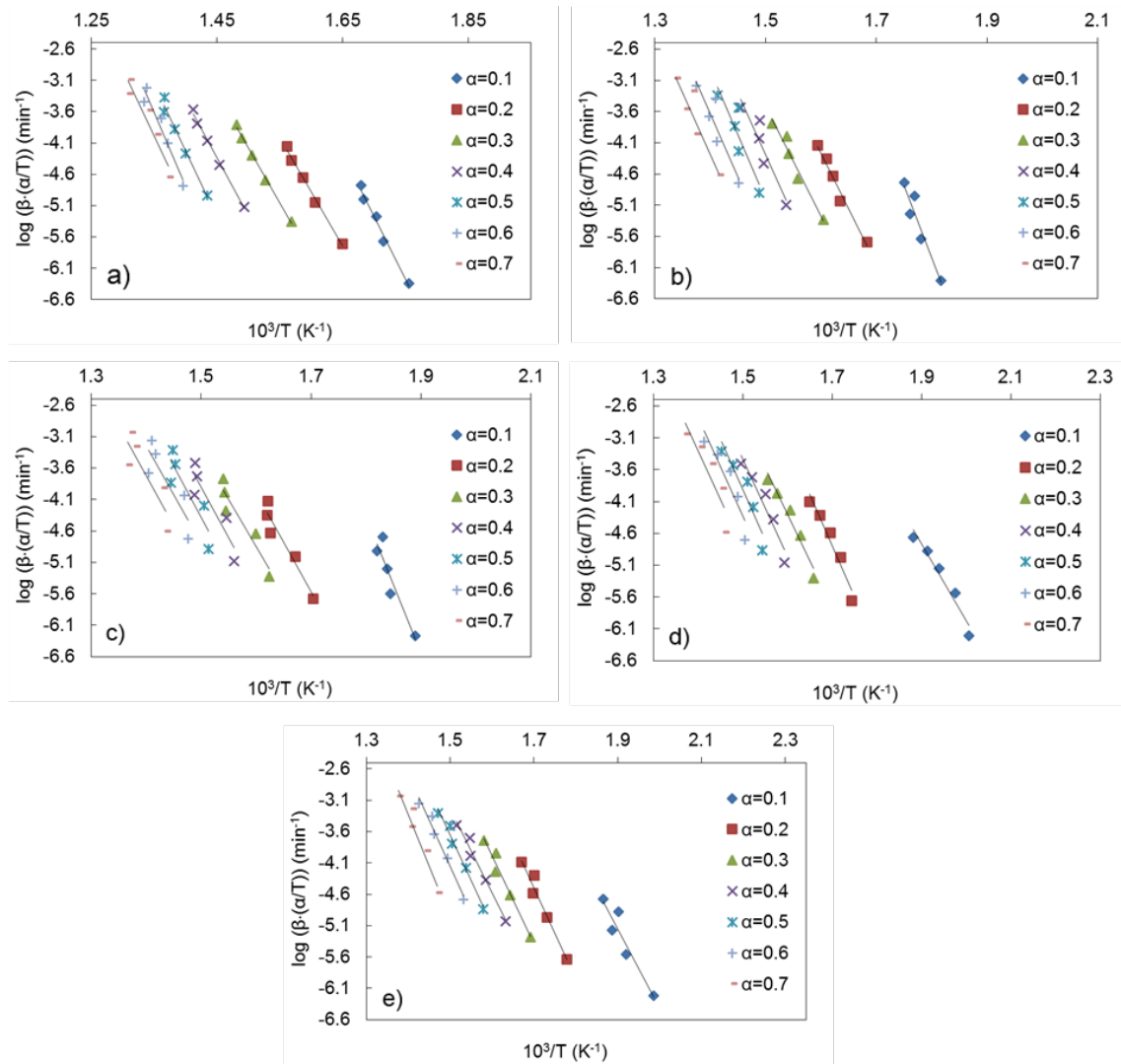


Figura S1.5: Curvas del ajuste del modelo cinético propuesto por Friedman para los diferentes grados de conversión para la combustión de las muestras de alimentación a) OP; b) C-OP75; c) C-OP50; d) C-OP25; e) OSC a las diferentes velocidades de calentamiento



**Figura S1.6: Curvas del ajuste del modelo cinético propuesto por Friedman para los diferentes grados de conversión para la combustión de los hidrochares obtenidos a) H-OP; b) HC-OP75; c) HC-OP50; d) HC-OP25; e) H-OSC para las diferentes velocidades de calentamiento**

## ANEXO II: RESULTADOS CAPÍTULO 6

Tabla S2.1. Parámetros energéticos para un caudal de 0.05 kg/h de biomasa

	$E_s$ (MJ/kg char)	$E_r$ (MJ/kg char)	$E_m$ (MJ/kg char)
P_400-0.3	1.70	54.55	9.91
P_400-0.7	1.82	111.61	9.27
P_400-1	1.82	115.64	9.52
P_500-0.3	1.96	292.55	9.06
P_500-0.7	2.04	228.45	8.94
P_500-1	2.01	187.34	9.12
P_600-0.3	2.06	465.98	8.74
P_600-0.7	2.01	317.20	8.91
P_600-1	2.11	303.16	8.67
T_220-1	1.33	17.56	11.68
T_220-3	1.37	33.64	11.76
T_220-6	1.39	38.69	11.37
T_250-1	1.38	29.23	11.54
T_250-3	1.41	42.64	11.68
T_250-6	1.52	49.95	11.40
T_280-1	1.50	62.28	11.21
T_280-3	1.59	58.44	10.94
T_280-6	1.56	58.44	11.30
H_220-1	-	25.33	10.58
H_220-3	-	34.62	10.36
H_220-6	-	28.06	9.90
H_250-1	-	25.83	8.85
H_250-3	-	56.49	7.85
H_250-6	-	58.40	7.57
H_280-1	-	134.63	6.68
H_280-3	-	124.58	6.59
H_280-6	-	86.72	6.29

**Tabla S2.2. Parámetros energéticos para un caudal de 0.075 kg/h de biomasa**

	<b>E<sub>s</sub></b> (MJ/kg char)	<b>E<sub>r</sub></b> (MJ/kg char)	<b>E<sub>m</sub></b> (MJ/kg char)
P_400-0.3	1.89	36.36	-28.35
P_400-0.7	2.03	74.41	-67.16
P_400-1	2.02	77.09	-69.59
P_500-0.3	2.18	195.03	-188.15
P_500-0.7	2.27	152.30	-145.63
P_500-1	2.23	124.90	-118.00
P_600-0.3	2.29	310.65	-304.20
P_600-0.7	2.24	211.47	-204.79
P_600-1	2.34	202.11	-195.77
T_220-1	1.48	11.71	11.68
T_220-3	1.52	22.43	11.76
T_220-6	1.54	25.80	11.37
T_250-1	1.53	19.49	11.54
T_250-3	1.57	28.42	11.68
T_250-6	1.69	33.30	11.40
T_280-1	1.67	41.52	11.21
T_280-3	1.77	38.96	10.94
T_280-6	1.74	38.96	11.30
H_220-1	-	16.88	10.58
H_220-3	-	23.08	10.36
H_220-6	-	18.70	9.90
H_250-1	-	17.22	8.85
H_250-3	-	37.66	7.85
H_250-6	-	38.93	7.57
H_280-1	-	89.75	6.68
H_280-3	-	83.05	6.59
H_280-6	-	57.81	6.29

## ANEXO III: RESULTADOS PRELIMINARES VALORIZACIÓN DE LA FASE GASEOSA DE HTC MEDIANTE TRATAMIENTO TERMOCATALÍTICO

### INTRODUCCIÓN

La conversión de CO<sub>2</sub> en productos químicos útiles es de particular interés, ya que este enfoque permite el reciclaje de CO<sub>2</sub> y la introducción de energía renovable en la cadena de producción de la industria química. Hay varias vías opcionales para sintetizar combustibles y productos químicos utilizando CO<sub>2</sub> como fuente de carbono, incluida la reducción fotoquímica y electroquímica, la conversión biológica y la hidrogenación termocatalítica. La implementación de las rutas fotoquímica y electroquímicas de reducción de CO<sub>2</sub> tiene un potencial significativo, pero está limitada por la baja solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua y las limitaciones de transporte [7].

Como alternativa a las opciones antes mencionadas, se presenta la conversión termocatalítica de CO<sub>2</sub> como una opción más factible debido a su viabilidad técnica, considerando su similitud con algunos procesos industriales bien establecidos. Entre ellos se incluyen el reformado en seco de metano, la reacción de Sabatier, la síntesis de metanol y la reacción 'Reverse Water-Gas Shift' (RWGS) [8]. El desarrollo de un proceso de conversión de CO<sub>2</sub> económicamente viable es clave para lograr una vía de economía circular.

Si se utiliza un exceso de hidrógeno en este proceso y se elimina el agua de la corriente de producto, el gas resultante es una mezcla de CO e H<sub>2</sub> (gas de síntesis) mediante la reacción RWGS, que puede convertirse en productos químicos líquidos mediante el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch [9,10]. Este proceso es más eficaz cuando se utiliza el exceso de energía eléctrica procedente de recursos renovables. Con el tiempo, los beneficios económicos de tales procesos aumentarán aún más como consecuencia de unas regulaciones y leyes más estrictas en relación a las emisiones de CO<sub>2</sub>. Esta opción proporciona flexibilidad en el tipo de producto y alta eficiencia para la conversión del CO<sub>2</sub> capturado de varias corrientes residuales como pueden ser gases de combustión o en este caso el gas generado tras el tratamiento de una biomasa mediante HTC.

Debido a su naturaleza endotérmica, la reacción RWGS es termodinámicamente favorable a altas temperaturas como se ve en la ecuación (S3.1). A temperaturas más bajas, el equilibrio favorecerá cada vez más la reacción de 'Water Gas Shift' WGS (inversa de la ecuación (S3.1)) y la reacción de Sabatier (ecuación (S3.2)), dada su naturaleza exotérmica.



Para llevar a cabo la reacción RWGS se utilizan normalmente catalizadores metálicos, entre los cuales destacan los basados en cobre debido a su bajo precio, alta actividad y uso industrial como catalizadores para WGS. A bajas temperaturas, los catalizadores basados en cobre pueden catalizar las reacciones de desplazamiento de agua-gas hacia adelante y hacia atrás, con poco o nada de metano ( $\text{CH}_4$ ) formado como producto secundario [11]. A estos catalizadores se les suele añadir otro metal (hierro o níquel normalmente) que actúe como promotor, ayudando a la estabilidad del catalizador evitando de este modo su desactivación [12].

En este trabajo se han utilizado catalizadores basados en cobre con diferentes proporciones de manganeso actuando como promotor. El principal objetivo es comprobar si es posible valorizar el gas residual de HTC a través de su conversión termocatalítica y cómo afecta la composición de este gas a la estructura del catalizador y a su efecto catalítico. Primero se lleva a cabo la RWGS en condiciones ideales y luego se compara con los resultados obtenidos en condiciones reales.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### *Síntesis de los catalizadores*

Los catalizadores se preparan mediante el método de precipitación por deposición. Se selecciona una proporción del 5% en peso de Cu y diferentes proporciones de Mn (5, 10 y 15% en peso). Como material de soporte se utiliza alúmina. Esta se dispersa en 100 mL de agua destilada junto con las diferentes cantidades de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En un recipiente aparte, se disuelve la cantidad



apropiada de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en 75 mL de agua destilada. La solución con el soporte se calienta hasta 70 °C mientras se agita a 500 rpm. A esta temperatura, se añade gota a gota la solución con el nitrato de cobre manteniendo el pH en el intervalo de 7.0 – 7.5 añadiendo simultáneamente  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Después de la adición completa del nitrato de cobre, la solución mezclada se mantiene durante 1 hora a 70 °C. El producto resultante se filtra y se lava con agua destilada. Luego, se seca en estufa a 100 °C durante 12 horas. El polvo seco se calcina en mufla a 450 °C durante 4 horas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min [11].

### *Actividad catalítica*

La actividad catalítica presentada por las muestras para la reacción RWGS se evalúa a una velocidad espacial de 60 L/gh usando una relación  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  de 4 en un reactor tubular Hastelloy ( $\phi = 9$  mm). Para ese propósito, se pre-reducen 200 mg de muestra ( $\phi = 250\text{-}500$   $\mu\text{m}$ ) a 600 °C en una corriente de alimentación de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (1/10). Inicialmente, se utiliza una composición de alimentación de 15% de  $\text{CO}_2$  y 60% de  $\text{H}_2$ , equilibrado con  $\text{N}_2$  para la evaluación del rendimiento catalítico de la muestra en el rango de temperaturas de 200-550 °C. Luego, se evalúa el rendimiento catalítico en condiciones reales del gas. Para ello, se modifica la corriente de alimentación utilizando una composición de 22%  $\text{CO}_2$ , 66%  $\text{H}_2$ , 1%  $\text{CO}$  y 1%  $\text{CH}_4$ , de nuevo equilibrado en  $\text{N}_2$ . La composición de las corrientes de gas de entrada y salida se mide con un analizador ABB. El % de conversión de  $\text{CO}_2$  se estima de acuerdo a la ecuación S3.3, y las selectividades a  $\text{CO}$  y a  $\text{CH}_4$ , siguiendo las ecuaciones S3.4 y S3.5, respectivamente.

$$\% \text{ Conversión } \text{CO}_2 = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \cdot 100 \quad (\text{S3.3})$$

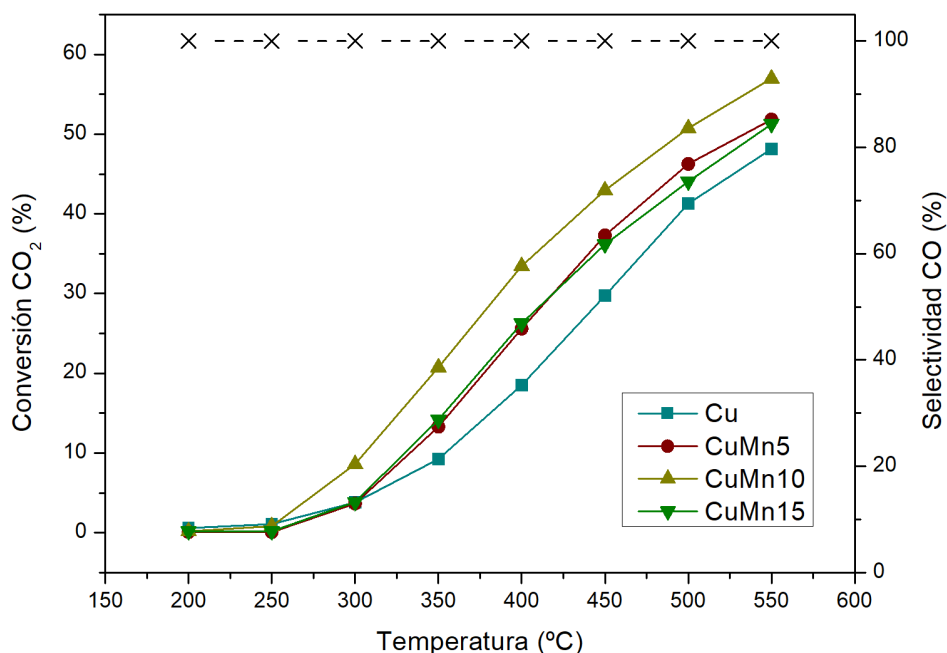
$$\text{Selectividad } \text{CO} (\%) = \frac{F_{\text{CO},\text{out}}}{F_{\text{CO},\text{out}} + F_{\text{CH}_4,\text{out}}} \cdot 100 \quad (\text{S3.4})$$

$$\text{Selectividad } \text{CH}_4 (\%) = \frac{F_{\text{CH}_4,\text{out}}}{F_{\text{CO},\text{out}} + F_{\text{CH}_4,\text{out}}} \cdot 100 \quad (\text{S3.5})$$

donde  $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$  es el flujo de entrada de  $\text{CO}_2$ ,  $F_{\text{CO}_2,\text{out}}$  es el flujo de salida de  $\text{CO}_2$ , y  $F_{\text{CO},\text{out}}$  y  $F_{\text{CH}_4,\text{out}}$  son los flujos de salida de  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ , respectivamente.

## RESULTADOS PRELIMINARES

Los primeros resultados obtenidos de esta experimentación se recogen a continuación. La figura S3.1. muestra la conversión de CO<sub>2</sub> en condiciones ideales. En esta figura se observa que, al incrementar la cantidad de manganeso en el catalizador, este presenta un mejor comportamiento. En este caso, la selectividad a CO es del 100%, ya que en ningún momento se registra generación de metano. Esto nos indica que todos los catalizadores son adecuados para llevar a cabo la reacción RWGS a bajas temperaturas.

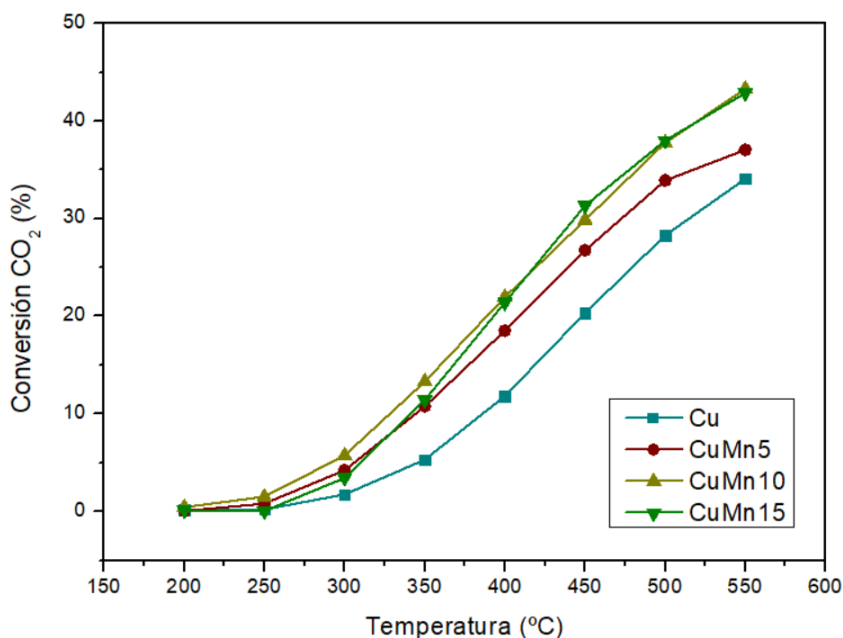


**Figura S3.1. Conversión CO<sub>2</sub> (%) en condiciones ideales**

Se observa que, al incrementar la cantidad de Mn en los catalizadores, estos presentan una mayor conversión de CO<sub>2</sub> a CO. Sin embargo, una vez llegados al 10% de Mn el comportamiento parece empeorar, por lo que se puede concluir que, en este caso, un 10% de Mn adicionado al 5% de Cu inicial, permite mejorar la actividad de estos catalizadores.

La figura S3.2 muestra los porcentajes de conversión de CO<sub>2</sub> en condiciones de gas residual. En este caso se modifica la composición del gas de entrada para hacerla igual que la del gas generado durante el proceso de HTC. Con esto podemos comprobar si estos catalizadores funcionan en condiciones

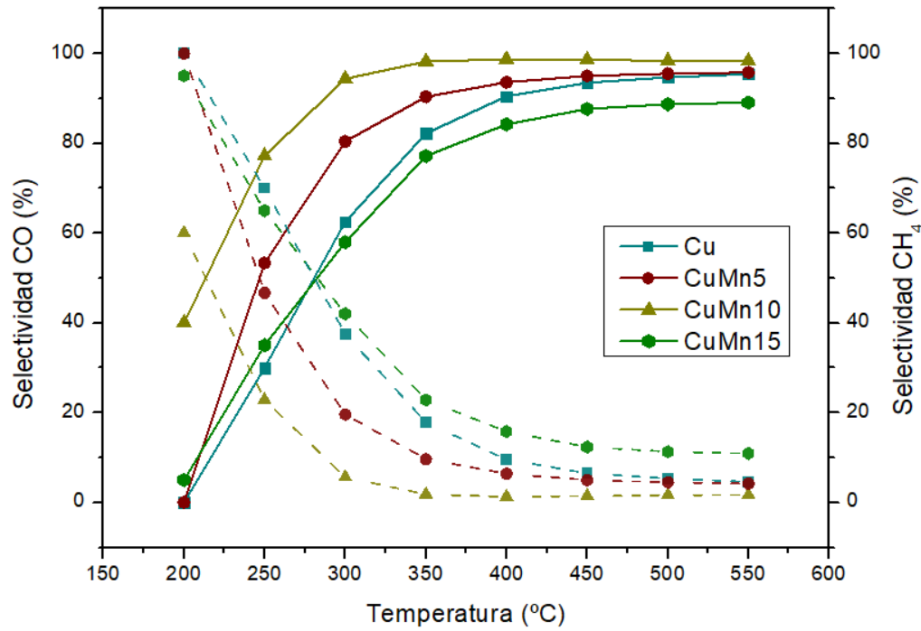
reales y cuanto se desactivan por existir trazas de otros gases, que no intervienen en la reacción, en la propia corriente de gas a tratar. De este modo se puede evaluar la posibilidad de tratar la corriente residual de gas de HTC mediante su conversión termocatalítica.



**Figura S3.2. Conversión CO<sub>2</sub> (%) en condiciones de gas residual de HTC**

Por su parte, la figura S3.3. recoge los porcentajes de selectividad a CO y a CH<sub>4</sub> en este caso. Aún con la presencia de una pequeña cantidad de metano en la corriente de gas, la selectividad a CO se mantiene muy alta, con valores de más del 80%.

En condiciones reales, la conversión del CO<sub>2</sub> presenta unos valores más bajos que en condiciones ideales debido a la introducción de otros gases que desplazan el equilibrio de la reacción y producen una disminución de la selectividad a CO. En este caso se observa que el catalizador que contiene un 10% de manganeso se comporta de manera muy parecida al que presenta un 15%. Esto nos induce a pensar que no es necesario añadir más Mn, ya que la adición de una mayor cantidad de este metal no produce grandes diferencias en la actividad catalítica. Además, la selectividad a CO del catalizador CuMn10 es la mayor de todas.



**Figura S3.3. Selectividad (%) a CO (líneas) y a CH<sub>4</sub> (líneas a trazos) en condiciones de gas residual de HTC**

La figura S3.4 muestra las diferentes conversiones que se alcanzan a distintas condiciones de reacción. En esta figura se observa cómo afecta la adición de los diferentes gases en el comportamiento de los catalizadores a una temperatura fijada de 450 °C.

En condiciones ideales a un ratio H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 4 los mejores resultados obtenidos de actividad catalítica se corresponden con el catalizador que contiene un 10% de Mn. Al modificar este ratio hasta 3, y al aumentar la presión parcial, el catalizador que contiene un 15% de Mn va mejorando su comportamiento. Este presenta los mejores resultados de conversión en todas las condiciones de gas real.

Para toda la serie de catalizadores, cuando se adiciona otro gas que puede afectar al equilibrio de la reacción, o supone la aparición de otras reacciones que compitan con la RWGS, los datos de conversión obtenidos son peores. Sin embargo, siguen siendo valores aceptables para concluir que el funcionamiento de los catalizadores es adecuado y se puede tratar una corriente de gas residual mediante su conversión termocatalítica.

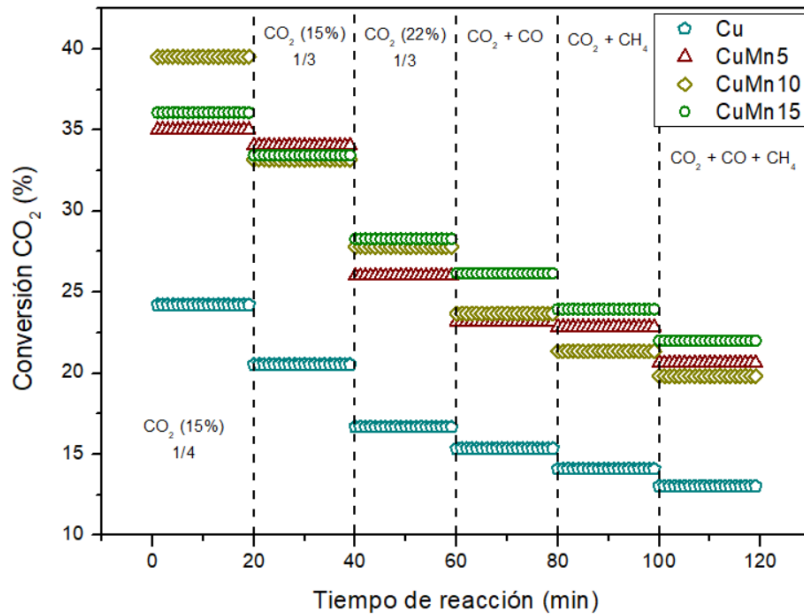


Figura S3.4. Conversión CO<sub>2</sub> (%) a 450 °C variando las condiciones de reacción

## CONCLUSIONES

Los catalizadores basados en cobre con la adición de manganeso como promotor estructural han resultado adecuados para el tratamiento de una corriente residual de gas de HTC rica en CO<sub>2</sub> mediante la reacción RWGS. Estos catalizadores muestran un comportamiento peor en condiciones reales, pero siguen siendo aceptables para la conversión termocatalítica de esta corriente gaseosa. El porcentaje de un 10% de Mn adicionado al catalizador de cobre presenta los mejores resultados en condiciones ideales. En condiciones reales, los resultados son similares para un 10 y un 15% de Mn, presentando una mejor selectividad a CO el catalizador con 10% de Mn. Es destacable como a 450°C, el catalizador con un 15% de Mn se comporta mejor que el de 10%. Aún con esto, se puede concluir que la adición de un 10% de Mn es suficiente para mejorar la conversión de CO<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

- [1] Earle RL. Unit Operations in Food Processing - Web Edition. NZIFST (Inc) 1983.
- [2] Seider, Seader, Lewin, Widagdo. product and process Design Principles. 2009.
- [3] Saba A, McGaughy K, Reza M. Techno-Economic Assessment of Co-Hydrothermal Carbonization of a Coal-Miscanthus Blend. *Energies* 2019;12:630. <https://doi.org/10.3390/en12040630>.
- [4] Basu P. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory. Elsevier; 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04056-1>.
- [5] Doddapaneni TRKC, Praveenkumar R, Tolvanen H, Rintala J, Konttinen J. Techno-economic evaluation of integrating torrefaction with anaerobic digestion. *Appl Energy* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.045>.
- [6] Sinnott RK, Towler G. Chemical Engineering Design. 2013. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-61216-2>.
- [7] Simakov DSA. Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide 2017:27–43.
- [8] Zhuang Y, Currie R, McAuley KB, Simakov DSA. Highly-selective CO<sub>2</sub> conversion via reverse water gas shift reaction over the 0.5wt% Ru-promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl Catal A Gen* 2019;575:74–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.016>.
- [9] Samimi F, Rahimpour MR, Shariati A. Development of an efficient methanol production process for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysts* 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7110332>.
- [10] Joo OS, Jung KD, Jung Y. CAMERE process for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80221-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80221-0).

- 
- [11] Jurković DL, Pohar A, Dasireddy VDBC, Likozar B. Effect of Copper-based Catalyst Support on Reverse Water-Gas Shift Reaction (RWGS) Activity for CO<sub>2</sub> Reduction. *Chem Eng Technol* 2017;40:973–80. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600594>.
- [12] Lortie M, Isaifan R, Liu Y, Mommers S. Synthesis of CuNi/C and CuNi/  $\gamma$  - Alcatalysts for the reverse water gas shift reaction. *Int J Chem Eng* 2015;2015. <https://doi.org/10.1155/2015/750689>.