



Universidad de León



Escuela Superior y
Técnica de Ingenieros de
Minas

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA MINERA Y DE RECURSOS ENERGÉTICOS

TRABAJO FIN DE MASTER

APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE
PIRÓLISIS PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA
DE BIOMASA Y PRODUCCIÓN DE BIOCHAR
COMO SUMIDERO DE CARBONO.

León, 1 de Septiembre de 2014

Autor: Natalia Gómez Marín

Tutor: Jorge Cara Jiménez

El presente proyecto ha sido realizado por Dña. Natalia Gómez Marín, alumna de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León para la obtención del título de Máster en Ingeniería Minera y de Recursos Energéticos.

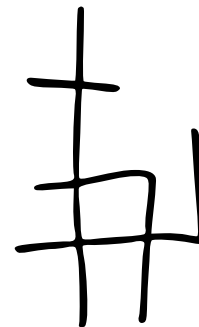
La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D. Jorge Cara Jiménez, profesor del Máster Universitario en Ingeniería Minera y de Recursos Energéticos.

Visto Bueno



Fdo.: Dña. Natalia Gómez Marín

El autor del Trabajo Fin de Máster



Fdo.: D. Jorge Cara Jiménez

El Tutor del Trabajo Fin de Máster

RESUMEN

La necesidad de promover las energías renovables y el aprovechamiento energético mediante la gestión de residuos es un hecho creciente proveniente del desarrollo de la sociedad actual. Hoy en día, nos encontramos en una sociedad de consumo que genera gran cantidad y variedad de residuos procedentes de un amplio abanico de actividades. El sector agrícola es uno de ellos. En la presente investigación, se plantea el tratamiento de residuos proveniente del cultivo de la colza (paja de colza) mediante el proceso termoquímico de pirólisis. Este proceso consiste en el calentamiento del material a temperaturas medias (550 °C) en ausencia de oxígeno, produciéndose la descomposición de la materia y dando lugar a una serie de productos (sólido, líquido y gaseoso) que tiene carácter combustible. Se contempla, por lo tanto, la puesta en marcha de un sistema de pirólisis semi-continuo de escala semi-piloto y se evalúan los resultados obtenidos en cuestiones energéticas de los productos y de retenciones de carbono en la fracción sólida. Aunque todas las fracciones tienen un contenido en energía concentrado en relación a la biomasa original, la fracción sólida se estudia en relación al potencial de retención del carbono en su estructura si éste es utilizado como biochar* para aplicación al suelo.

** EL biochar se define como un bio-carbón que es pirolizado de forma sostenible en condiciones controladas y que tiene las características de no tener una rápida mineralización en CO₂ cuando es utilizado como enmendante en suelos. Además, debe cumplir una serie de requisitos que asegure una situación neutra o beneficiosa para el medio de aplicación.*

SUMMARY

The promotion of renewable energies and the valorisation of residues is increasing due to the development of the present society. Nowadays, the wide range of industrial processes and people's consumption generate big amount of residues. The agricultural sector is one of the main generators. This study is focused on the treatment of residues coming from the rapeseed production (rape straw) through the pyrolysis process. This process is a thermochemical decomposition of biomass at medium temperatures (550 °C) in the total absence of oxidizing agents. During pyrolysis, large complex hydrocarbon molecules of biomass break down into relatively smaller and simpler molecules of gas, liquid, and char that could be used as fuels. The setting up of a pyrolysis semi-pilot reactor, the mass balance and the characterisation of products have been the main obtained results to be assessed. Although the several fractions have been concentrated in energy in comparison with the raw biomass, the solid fraction has been assessed as carbon sink as bio-char. The bio-char is consider as a sustainable product and with low rate of mineralization when it is applied as soil amendment.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ÍNDICE.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	IV
1 Introducción.....	1
1.1 Situación actual	1
1.2 Gestión de residuos	1
1.3 Plan Nacional Integral de Residuos de España (PNIR).....	2
1.3.1 Objetivos generales del PNIR:	3
1.4 Residuos en el sector agrícola	5
1.5 Residuos agrícolas derivados del cultivo de la colza	6
1.5.1 Características	6
2 Antecedentes.....	8
3 Objetivos	11
4 Materiales y métodos	12
4.1 Materiales.....	12
4.2 Preparación de muestras.....	12
4.3 Caracterización de materiales y bio-char	12
4.4 Estudios termogravimetricos	14
4.5 Cromatografía de gases.....	14
4.6 Extracciones de alquitranes.....	14
4.7 Ensayos de estabilidad (Ensayos de envejecimiento acelerado)	15
4.8 Reactor de pirólisis tubular	15
4.8.1 Alimentador (feed hopper)	15
4.8.2 Reactor	16

4.8.3	Sistema de inertización mediante gas de helio	16
4.8.4	Depósito de char (char pot)	16
4.8.5	Bomba de aspiración de gases (suction pump)	16
4.8.6	Sistema de trampas de condensación (condensation system).....	16
4.8.7	Línea de salida del gas (gas out).....	17
4.8.8	Medidores de energía	17
5	Resultados y Discusión.....	18
5.1	Puesta en marcha	18
5.1.1	Parámetros de ajustes de caudales del material	18
5.1.2	Parámetros térmicos de funcionamiento del horno	24
5.1.3	Determinación del direcciones del flujo del gas	25
5.2	Ensayo de pirólisis	30
5.2.1	Balance de masas	31
5.2.2	Composición del gas.....	32
5.2.3	Balance de energía	34
5.2.4	Fracción solida.....	35
5.2.5	Degradación química y térmica mediante ensayos de envejecimiento acelerado	38
5.3	Potencial de retención de carbono	39
6	Conclusiones	40
7	ANEXOS	41
7.1	Cálculos de diseño para velocidad de rotación del tubo de 2.5 rpm.....	41
7.2	Cálculos de diseño para velocidad de rotación del tubo de 2 rpm.....	42
7.3	Cálculos de diseño para velocidad de rotación del tubo de 1.5 rpm.....	44
8	REFERENCIAS.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Jerarquía de gestión de residuos	2
Figura 1.2. Biomosas residuales	4
Figura 1.3. Problemática de los residuos agrícolas	5
Figura 1.4. Superficie de oleaginosas en Europa (miles de hectáreas).....	6
Figura 1.5. Recogida de la colza en campo	7
Figura 2.1. Proceso de pirólisis de una partícula de biomasa.....	8
Figura 2.2. Ciclo del carbono para el proceso de pirólisis.....	10
Figura 4.1. Paca de paja de colza	12
Figura 4.2 Cambio de bases en la caracterización	13
Figura 4.3. Esquema del sistema de pirólisis	15
Figura 5.1 Perfil térmico teórico y real del horno de pirólisis	24
Figura 5.2 Disposición a contraflujo.....	25
Figura 5.3 Disposición en flujos paralelos.....	26
Figura 5.4 Distribución de las zonas en el reactor.	27
Figura 5.5 Efecto de la distribución de volúmenes de acuerdo a los casos estudiados .	28
Figura 5.6 Efecto de la condensación de alquitranes en el char	28
Figura 5.7 Curvas termogravimétricas	29
Figura 5.8 Rendimientos de las fracciones de pirólisis	31
Figura 5.9 Composición de los gases de pirólisis	32
Figura 5.10 Ciclo del carbono.....	36
Figura 5.11 Diagrama Van Krevelen.....	37
Figura 5.12 Distribución del carbono	38
Figura 5.13 Producción de oleaginosas en la UE (miles de toneladas).....	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tecnologías de pirólisis en función de las condiciones de trabajo	9
Tabla 5.1. Parámetros de transporte de la paja de colza	19
Tabla 5.2. Longitud arcos para las diferentes velocidades de rotación.....	22
Tabla 5.3 Volumen que ocupa el material en el reactor.....	23
Tabla 5.4 Velocidades teóricas calculadas	23
Tabla 5.5 Efecto de las dimensiones en el volumen disponible del reactor para los gases	27
Tabla 5.6 Características de transporte	29
Tabla 5.7. Comparativas de volátiles para dos velocidades de rotación	30
Tabla 5.8 Composición de gases de alto horno industria metalúrgica	33
Tabla 5.9 Composición de gases gas de coque	33
Tabla 5.10 Características de la biomasa de paja de colza y char	35
Tabla 5.11 Características de combustibles fósiles.....	36

1 Introducción

1.1 Situación actual

La necesidad de promover las energías renovables y el aprovechamiento energético mediante la gestión de residuos es un hecho creciente proveniente del desarrollo de la sociedad actual. Por un lado la demanda energética mundial sigue creciendo a un ritmo considerable: un 5% en el año 2010. En los escenarios elaborados por la Agencia Internacional de la Energía al año 2035, la demanda energética mundial aumentaría un tercio, básicamente en países que no pertenecen a la OCDE [1].

A la luz de las del papel fundamental que juega la energía en el desarrollo de las sociedades modernas, la política energética se debe desarrollar alrededor de tres ejes: la seguridad de suministro, la preservación del medio ambiente y la competitividad económica. Relacionado con esta política energética tanto las energías renovables como el aprovechamiento energético de residuos son de carácter local, es decir, se generan en el mismo lugar de consumo, y ayudan a la preservación del medio ambiente.

Por otro lado, la generación de residuos es una consecuencia directa de cualquier tipo de actividad desarrollada por el hombre; hoy en día nos encontramos en una sociedad de consumo que genera gran cantidad y variedad de residuos procedentes de un amplio abanico de actividades. En los hogares, industrias, hospitales, actividades agrarias, etc. Se producen residuos que es preciso recoger, tratar y eliminar adecuadamente.

1.2 Gestión de residuos

La gestión de residuos en Europa se rige por la Directiva 2008/98 sobre los residuos, transpuesta a la legislación española a través de la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados [2]. En ambas se establece la siguiente jerarquía de residuos, que ha de servir de orden de prioridades en la legislación y la política sobre la prevención y la gestión de los residuos (figura 1.1):

- a) Prevención;
- b) Preparación para la reutilización;
- c) Reciclado;
- d) Otro tipo de valorización, por ejemplo, la valorización energética; y
- e) Eliminación.

La prevención en materia de residuos ha de ser entendida como el conjunto de actuaciones adoptadas en las etapas de concepción y diseño, de producción, de distribución y de consumo para evitar la generación de residuos, disminuir el contenido de sustancias nocivas de peligrosidad o minimizar los impactos sobre la salud humana y el medio ambiente de los residuos generados. Además la prevención tiene importantes consecuencias económicas tanto para los productores y prestatarios de bienes y servicios como para los consumidores y usuarios.



Figura 1.1. Jerarquía de gestión de residuos

La prevención rinde beneficios tangibles que se manifiestan en un ahorro en los consumos de materias primas y una reducción en los costes de gestión de los residuos. Lo que supone un incremento en la rentabilidad de las actividades empresariales y un ahorro de costes

Las actividades de prevención de residuos promueven nuevas actividades económicas relacionadas con la reutilización. Muchas de estas actividades facilitan el autoempleo, la consolidación de la actividad de PYMES y microempresas o la investigación en nuevas tecnologías de reutilización.

1.3 Plan Nacional Integral de Residuos de España (PNIR)

El Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) incluye los residuos domésticos y similares, los residuos con legislación específica, los suelos contaminados, además de algunos residuos agrarios e industriales no peligrosos que aunque no disponen de regulación específica, son relevantes por su cuantía y su incidencia sobre el entorno. Este Plan incluye además la Estrategia de Reducción de Vertido de Residuos Biodegradables, que cumpliendo con una obligación legal, contribuye a alargar la vida de los vertederos, a disminuir su impacto sobre el entorno y de forma especial a la reducción de gases efecto invernadero (GEI) [3].

1.3.1 Objetivos generales del PNIR:

Los siguientes objetivos se han identificado en el PNIR:

- Modificar la tendencia actual del crecimiento de la generación de residuos.
- Erradicar el vertido ilegal.

- Disminuir el vertido y fomentar de forma eficaz: la prevención y la reutilización, el reciclado de la fracción reciclable, así como otras formas de valorización de la fracción de residuos no reciclable.
- Completar las infraestructuras de tratamiento y mejorar el funcionamiento de las instalaciones existentes.
- Obtener estadísticas fiables en materia de infraestructuras, empresas gestoras y producción y gestión de residuos.
- Evaluar los Instrumentos económicos y en particular los fiscales que se han puesto en práctica para promover cambios en los sistemas de gestión existentes. Identificar la conveniencia de su implantación de forma armonizada en todas las Comunidades Autónomas.
- Consolidación de los programas de I+D+i aplicados a los diferentes aspectos de la gestión de los residuos, incluyendo análisis de la eficiencia de los sistemas de recogida, optimización de los tratamientos y evaluación integrada de los procesos completos de gestión, desde la generación hasta la eliminación.
- Reducir la contribución de los residuos al Cambio Climático fomentando la aplicación de las medidas de mayor potencial de reducción.

Tanto los objetivos generales, como los específicos y las medidas asociadas pretenden conducir a la reducción de la generación de los residuos, a un mejor aprovechamiento de los recursos contenidos en ellos y a la reducción del impacto que tienen la producción y gestión de los residuos en el medio ambiente, en particular, en las emisiones de GEI.

Dentro de las biomásas residuales podemos identificar cuatro grupos significativos que necesita una gestión adecuada tal como muestra la figura 1.2, [4].



Figura 1.2. Biomásas residuales

Fuente: Basu et al.

De los residuos tanto agrícolas como forestales se pueden diferenciar que la gran mayoría de ellos están conformados por materiales lignocelulosicos que se generan en grandes cantidades anualmente (si proceden de cultivos) o si derivan de procesos de transformación de un recurso (como es el caso de los forestales).

1.4 Residuos en el sector agrícola

Los residuos agrícolas se generan en el proceso productivo de las actividades agrarias.

En la actualidad estos se generan en grandes cantidades y con una gran variedad de materiales. Además de tener la característica de su dispersión geográfica en diferentes condiciones. Este hecho también dificulta su gestión de forma adecuada. Esta mala gestión está ligada a la problemática medioambiental, que genera un deterioro progresivo del entorno [5]. La figura 1.3 muestra las principales problemáticas.

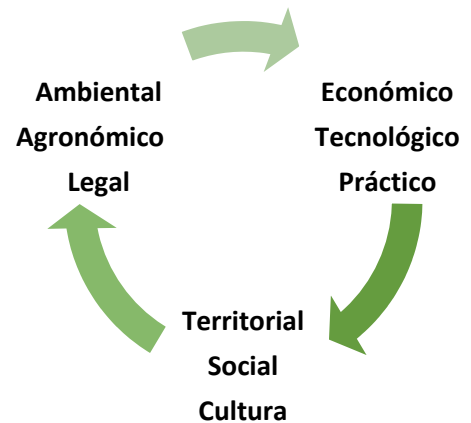


Figura 1.3. Problemática de los residuos agrícolas

Estos residuos están vinculados al productor (ganadero, agricultor o empresa transformadora) y deben ser gestionados como cualquier otro residuo proveniente de otro sector económico. La problemática de los residuos agrarios tiene varias dimensiones que afectan en diferente rango y se ven afectados por varios a la vez. Esta afección también depende del lugar geográfico donde se generen. La figura xx muestra las dimensiones presentes en la problemática de residuos agrícolas.

Los cultivos suelen generar a lo largo de su ciclo productivo restos de residuos vegetales que se dan con carácter temporal. Para este tipo de residuo generado en el campo (sin haber pasado por ningún proceso) no existe una normativa específica de cómo deben ser gestionados, por lo tanto se aplica la normativa genérica.

Las salidas de estos residuos la mayoría de las veces se recogen en tres:

- Abandono del residuo.
- Quema controlada del residuo.
- Reincorporación al suelo.

Mientras la primera práctica está altamente criticado, los dos últimas suelen ser vías comunes y tradicionales teniendo asociadas emisiones de gases efecto invernadero, daños al suelo como erosión o pérdida de materia orgánica, o facilidad de transmisión de plagas.

1.5 Residuos agrícolas derivados del cultivo de la colza

1.5.1 Características

La colza (*Brassica napus var. oleifera*) es una planta herbácea anual de la familia de las crucíferas que se utiliza como oleaginosa, con la finalidad de extraer aceite de sus semillas. De tallo de porte erecto, de altura variable, entre los 0.9 m de las variedades enanas, a los 2 m de la variedades de porte alto.

La colza es la oleaginosa más cultivada en la UE con 3.1 millones de hectáreas, como se muestra en la figura 1.4, [6, 7].

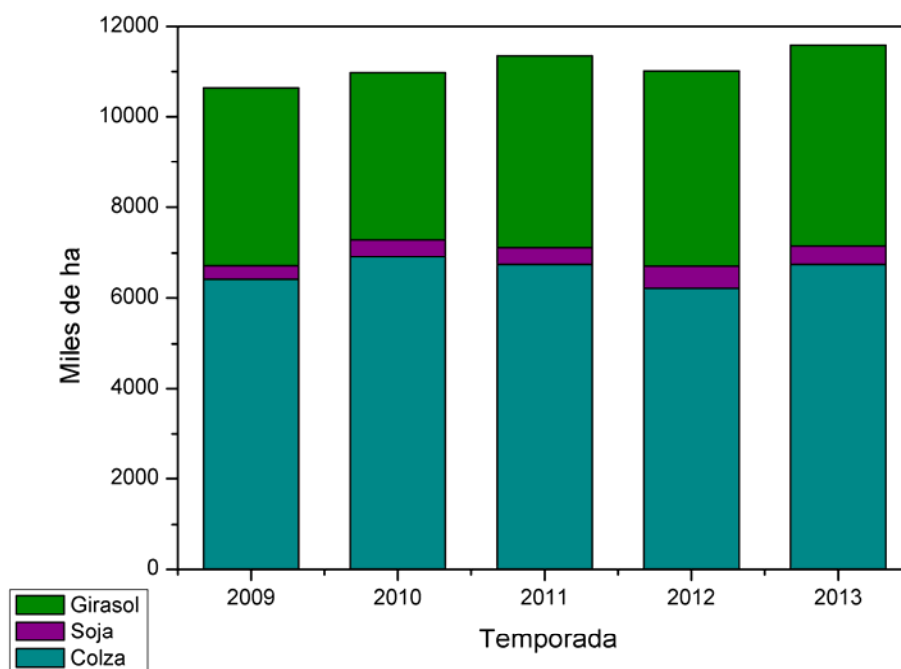


Figura 1.4. Superficie de oleaginosas en Europa (miles de hectáreas)

Fuente FAOSTAT, 2014

El destino principal de la colza es uso alimentario aunque se está dando un incremento de la demanda de aceite de colza por la industria del biodiésel, preferido por su calidad, está modificando el mercado de las semillas oleaginosas. La superficie de colza ha aumentado pero no lo suficiente como para abastecer las necesidades y las importaciones siguen creciendo. En esta situación, las cotizaciones del aceite de colza están al alza superando a las del aceite de girasol. Situaciones que hacen interesante la introducción del cultivo de la colza en las zonas donde aún no se ha desarrollado. En la agricultura regional de secano con tendencia a la extensificación, la introducción de nuevos cultivos que se adapten a este sistema productivo supone una alternativa al monocultivo cerealista.

Cultivos oleaginosos con bajos requerimientos de inputs, mano de obra y mecanizados encajan en la rotación de secano. Además, está comprobado que la colza es un buen precedente de los cereales, aumentando su rendimiento. Aparece por lo tanto un nuevo escenario con grandes posibilidades de desarrollo y también de necesidades de gestión de residuos provenientes de los restos vegetales. Las toneladas de paja de colza se calculan aproximadamente de 1t/t de producción [8].

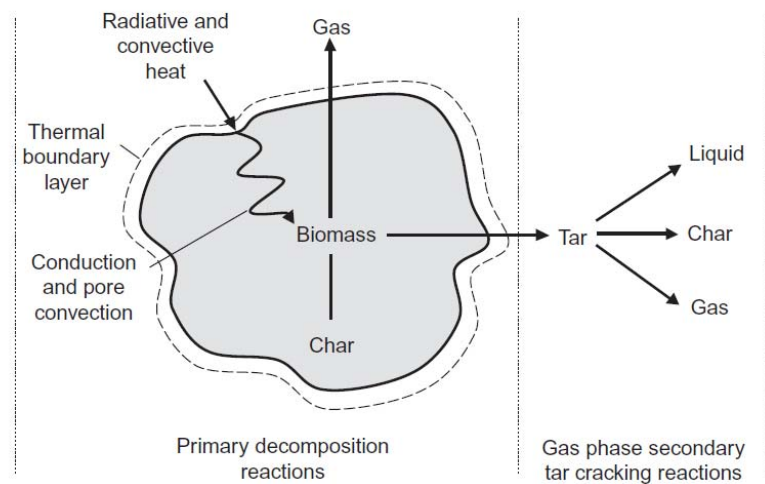


Figura 1.5. Recogida de la colza en campo

2 Antecedentes

Nuevas tecnologías están siendo desarrolladas para la gestión de residuos o incluso modificaciones de las tecnologías existentes; este es el caso de la tecnología de pirólisis que ya tuvo sus inicios desde épocas antiguas para la producción de carbón vegetal y que se está desarrollando para la producción de combustibles, químicos, y otros a partir de residuos o como ruta alternativa a otros procesos.

La pirólisis se puede definir como la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno [4] y se transforma en una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, y unos residuos sólido denominado char. LA figura siguiente (figura 2.1) muestra el escenario que recoge a una partícula de biomasa sometida a pirólisis:



Fuente: Basu et al, 2013

Figura 2.1. Proceso de pirólisis de una partícula de biomasa

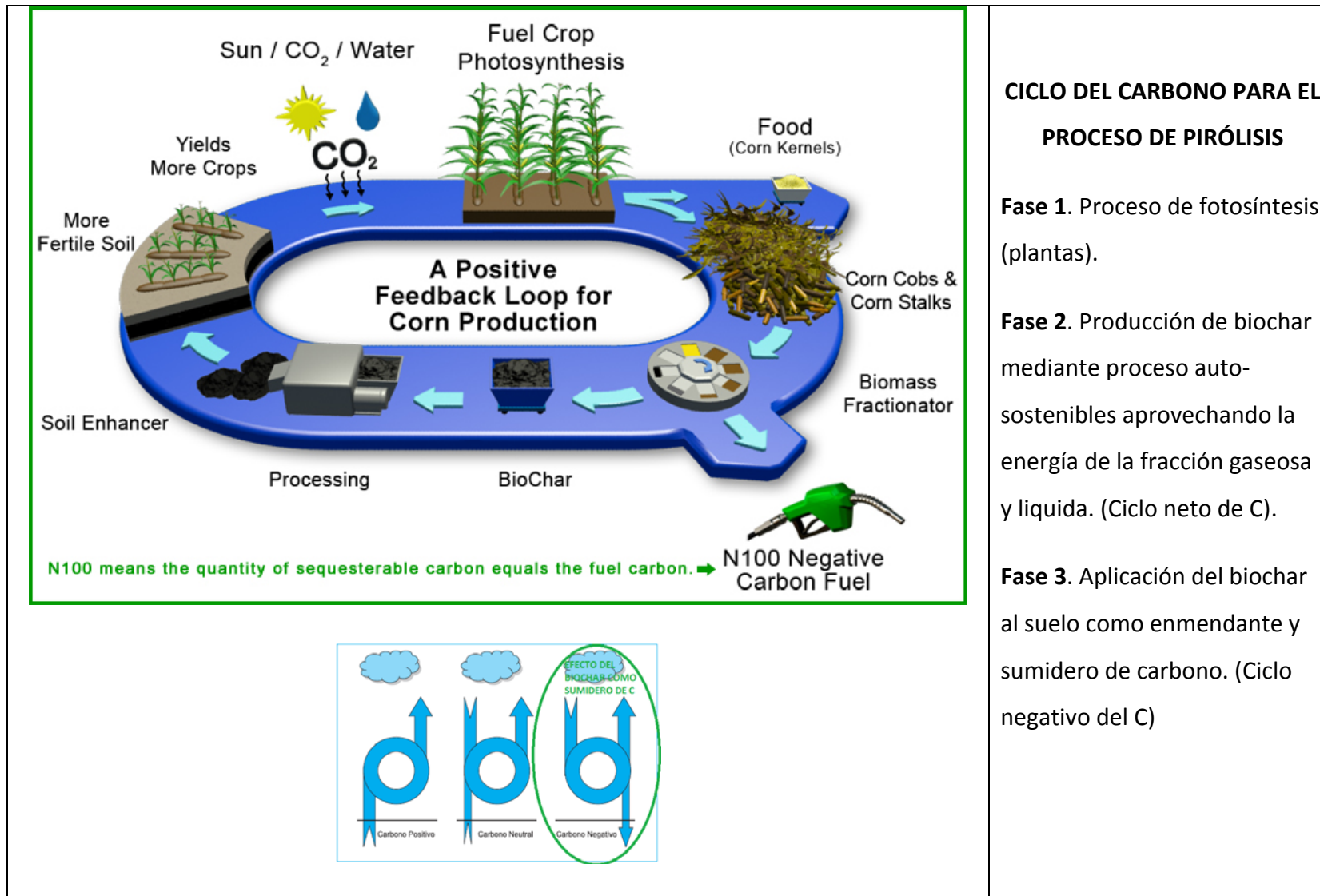
Existe gran variedad de formas de configurar el proceso de pirólisis. En función del producto que se quiera obtener se trabaja en un rango de condiciones diferentes, que son principalmente: tiempo de residencia del material, rampa de calentamiento y temperatura final del proceso. En la tabla 2.1 se recogen las condiciones de trabajo relacionada con cada tipo de tecnologías definidas como pirólisis:

Tabla 2.1. Tecnologías de pirólisis en función de las condiciones de trabajo

Proceso de pirólisis	Tiempo de residencia	Ratio de calentamiento	Temperatura final (°C)	Producto principal
Torrefacción	10-60 min	Muy bajo	280	Biomasa torrefactada
Carbonización	Días/horas	Bajo	>400	Char
Pirólisis rápida	<2 s	Muy alto	500	Bio-aceite
Flash pirólisis	<1 s	Alto	<650	Bio-aceite/ químicos, gas
Vacuum Pirólisis (al vacío)	2-30 s	Media	400	Químicos, gas
Ultrarápida	<0.5 s	Muy alto	1000	Químicos, gas

Fuente Basu et al, 2013

En la actualidad, este proceso ha encontrado una nueva vía de investigación centrada en la fracción sólida como posible vía de sumidero de carbono que está causando interés a nivel mundial. El método utilizado para este fin es la pirólisis lenta, que permite mediante el estudio de las temperaturas de trabajo (entre 300 y 600°C) obtener una fracción sólida que retiene en su estructura una mayor concentración de carbono y en formas más estables. Por tanto, se busca obtener un producto concentrado en carbono orgánico que tenga propiedades beneficiosas para su uso en el suelo de cultivo por sus características físicas y químicas y que a su vez constituya un sumidero de carbono. Con objeto de conseguir un proceso sostenible la valorización de la fracción gaseosa y líquida se contempla para producción de energía para el propio proceso. El esquema siguiente (figura 2.2) muestra un posible escenario del proceso de pirólisis a través de la gestión de biomásas con aplicación económica y sostenible.



CICLO DEL CARBONO PARA EL PROCESO DE PIRÓLISIS

Fase 1. Proceso de fotosíntesis (plantas).

Fase 2. Producción de biochar mediante proceso auto-sostenibles aprovechando la energía de la fracción gaseosa y líquida. (Ciclo neto de C).

Fase 3. Aplicación del biochar al suelo como enmendante y sumidero de carbono. (Ciclo negativo del C)

Figura 2.2. Ciclo del carbono para el proceso de pirólisis

APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE PIRÓLISIS PARA VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE BIOMASA Y PRODUCCIÓN DE BIOCHAR COMO SUMIDERO DE CARBONO.

3 Objetivos

El presente estudio busca analizar el comportamiento de una biomasa residual como es la paja de colza bajo el proceso de pirólisis lenta para producción de char, evaluar sus características de retención de carbono en su estructura y evaluar las fracciones que pueden ser valorizables. Para ello se han realizado las siguientes actividades:

✓ **Puesta en marcha del reactor de pirolisis**

Se ha puesto en marcha un reactor de pirolisis en el Instituto de Recursos Naturales (Universidad de León) de escala semipiloto. Para conseguir un correcto funcionamiento del reactor, ha sido necesario una serie de adaptaciones del reactor y el estudio de las características térmicas de éste.

✓ **Definición de parámetros de funcionamiento**

Para poder definir este punto se ha estudiado el desplazamiento del material a través del reactor. Comparando este comportamiento con estudios teóricos.

✓ **Definición de las características de los productos**

Una vez finalizado los ensayos, se ha ejecutado un balance de masas y los productos se han analizado. Debido a la falta de fracción líquida esta no ha podido analizarse, centrándose el análisis en las fracciones gaseosa y sólida.

4 Materiales y métodos

4.1 Materiales

La paja de colza fue adquirida de campos de Villaturiel (León) y se presentaba en paca de dimensiones de 1x0.4x0.5m (figura 4.1). Este residuo, tuvo que ser pretratados previamente a su aplicación en el reactor.

El material fue sometido a un proceso de trituración primaria a través de una cortadora de rama Viking GB 360.



Figura 4.1. Paca de paja de colza

Posteriormente, se sometió a secado en invernadero durante al menos 24 horas y se llevó a cabo un segundo proceso de trituración mediante un molino de laboratorio modelo JGMR6 y, adquiriendo un tamaño final de paso de malla menor a 4 mm.

4.2 Preparación de muestras

El char/fracción sólida fue sometido a un proceso de preparación de muestras mediante un divisor de muestras rotatorio con 10 repartidores, siguiendo la normativa UNE-CENT/TS 14780 TX.

4.3 Caracterización de materiales y bio-char

Para obtener la caracterización de los materiales iniciales y los chars, muestras representativas de cada uno de ellos se enviaron al Laboratorio Regional de Combustibles de Castilla y León (LARECOM). Los análisis realizados fueron los presentados a continuación:

Análisis Inmediato: mediante este análisis se determina el porcentaje de humedad, materia volátil y cenizas, siguiendo las normas UNE-EN 14774-168 1:2010, UNE-EN 15148:2010 y UNE-EN 14775-2010.

Una variante al análisis convencional se ejecutó mediante caracterización por termobalanza (modelo SDT Q600, TA Instruments Waters LLC, New Castle, Delaware, USA) sometiendo al material bajo atmósfera inerte a un proceso de desvolatilización con una velocidad de calentamiento de 25 °C/min hasta alcanzar los 900°C y posteriormente se cambió el gas a oxígeno para proceder a un proceso de combustión. A partir de los perfiles de pérdida de masa, se identificaron las zonas de desprendimientos de humedad y volátiles mientras que las cenizas se obtienen como residuo de la combustión.

Análisis Elemental: este análisis permite cuantificar el porcentaje del carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El oxígeno se ha determinado por diferencia, obteniéndose mediante la suma de los porcentajes de los elementos identificados restados al cien por ciento. Un equipo LECO CHN-600 (LECO Corporation, St. Joseph, Michigan, U.S.A.) se utilizó siguiendo las normas ASTM 5373 y un equipo LECO SC-132 se utilizó para determinar el azufre de acuerdo a la norma ASTM 4239.

Poder calorífico superior: es la cantidad de energía que la unidad de masa de materia puede desprender al producirse una reacción química de oxidación e incluye el calor latente de vaporización del agua. La determinación del poder calorífico superior se hace a través de bomba calorimétrica siendo la normativa aplicada para estos análisis la UNE-EN 14918:201.

La relación entre el poder calorífico superior e inferior viene definida por la siguiente formula (ecuación 1):

$$PCI = PCS - h_t \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right)$$

Ecuación 1

Siendo

PCI - Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

h_t – Calor latente del vapor (2260 kJ/kg)

H – Porcentaje de hidrógeno

M – Humedad

Los resultados han sido dados realizando los cambios de base pertinentes desde tal y como se recibe (as), hasta base seca (db) o base seca y sin cenizas (daf) de acuerdo a la siguiente figura (figura 4.2):

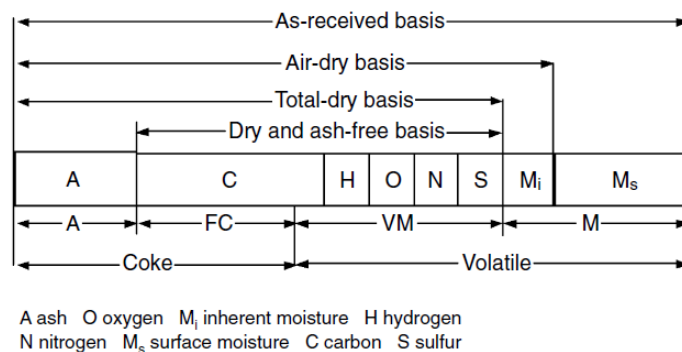


Figura 4.2 Cambio de bases en la caracterización

4.4 Estudios termogravimétricos

La determinación de los rangos de temperatura y tiempos de retención en la termólisis de los materiales en el reactor fueron determinados mediante una balanza termogravimétrica (modelo SDT Q600, TA Instruments-Waters LLC, New Castle, Delaware, USA) con diferentes rampas de calentamiento (25, 50, 75 y 100 °C/min), desde temperatura ambiente hasta la temperatura de estudio y manteniendo en isoterma durante un periodo de tiempo de 25 minutos, con un barrido de flujo constante de gas inerte (helio).

Se obtuvieron las curvas termogravimétricas TG y DTG. La primera curva (TG) muestra la pérdida de peso en el sólido en función de la temperatura y el tiempo; al efectuarse la derivada de esta curva obtenemos la DTG, la cual muestra la velocidad a la que esta masa cambia en función de la temperatura.

4.5 Cromatografía de gases

Las muestras de gas tomadas durante los ensayos fueron analizadas en el Laboratorio Regional de Combustibles de Castilla y León (LARECOM). Para ellos se utilizó un cromatógrafo HP 5890 (HP-Agilent, Santa Clara, California, U.S.A.). Se analizaron hidrocarburos (C_xH_y), hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono. Los análisis de hidrocarburos (C_xH_y), se analizan a través del cambio en la conductividad en el detector de ionización en llama (FID) mediante una columna semicapilar HP-AL/S de 50 m. La cuantificación de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono, se realiza con el detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empaquetada de exclusión molecular. La detección de dióxido de carbono (CO_2) se ejecutó a partir de una columna empaquetada, Chromosob 102, específica para este gas, con el detector TCD.

El poder calorífico superior e inferior del gas se determinó a partir de la composición volumétrica de acuerdo a la norma UNE-EN-ISO 6976.

Para poder dar el porcentaje en volumen final de cada componente, se normalizó a 100 teniendo en cuenta que para completar el 100% de la composición volumétrica había presente un porcentaje de helio en las muestras (gas de arrastre utilizado durante todo el proceso de pirólisis).

4.6 Extracciones de alquitranes

Para poder completar el balance de masas es necesario realizar una limpieza de las costras de material sólido pegadas en la pared del reactor. Estas extracciones se realizan adaptando la metodología de limpieza de suelos contaminados del Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados [2]. En estas extracciones se utilizan 2g de material, 3g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) y 5ml de

diclorometano. La extracción se realizara por agitación en centrifuga de los tres materiales, filtrado y posterior secado del sólido. El número de veces que se añadió diclorometano y se agitó cada muestra fue de 5. Para contabilizar las pérdidas de masa a 40°C (temperatura de evaporación del diclorometano), previamente a las extracciones, el material fue pesado antes y después de dejarlo en estufa 24h a 40°C.

Se han determinado mediante trípticas. Para ensayos futuros se aumentarán los tiempos de contacto del diclorometano para de esta forma simplificar el procedimiento.

4.7 Ensayos de estabilidad (Ensayos de envejecimiento acelerado)

Los ensayos de envejecimiento acelerado fueron realizados siguiendo la bibliografía [3]. Estos ensayos se basan en someter a procesos de degradación térmica (manteniendo la muestra a 80°C durante un periodo de tres días) y oxidación química (mediante agua oxigenada) para simular el efecto de degradabilidad en el tiempo del char si este fuese aplicado al suelo. La cuantificación del carbono en porcentaje en peso se realizada mediante la medida del carbono de la muestra anteriormente y posteriormente a los ensayos.

4.8 Reactor de pirólisis tubular

El reactor de pirólisis está formado por una serie de componentes (figura 4.3) que se definen en los puntos siguientes:

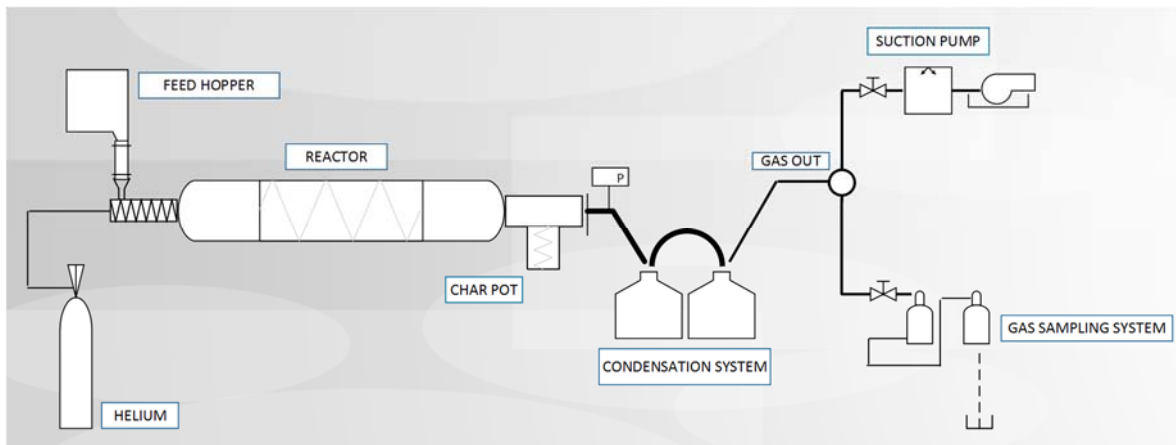


Figura 4.3. Esquema del sistema de pirólisis

4.8.1 Alimentador (feed hopper)

El alimentador consta de una tolva troncocónica, que desemboca en un tornillo sinfín alimentador de paso 2 mm, el cual racionaliza la entrada del material al reactor. Consta de un controlador de velocidad que permite modificar la velocidad de alimentación.

4.8.2 Reactor

El reactor consiste en una cámara principal calentada mediante resistencias eléctricas. Esta cámara es un tubo cilíndrico de cuarzo de 0.1m de diámetro y 1.5m de longitud, que rota sobre su propio eje y que permite variar la inclinación de su posición (desde 0° a 12.5°). La parte calefactada del reactor mide 0.75 m y se dispone en la parte central. Esta inclinación y cambio de velocidad permiten establecer los parámetros de transporte del material por su interior. Para regular la velocidad de rotación incluye un controlador de velocidad.

El reactor consta de controlador de temperatura (P300) que permite mediante la lectura ejecutada por un termopar en la zona caliente, modifica las condiciones de trabajo de acuerdo al programa establecido de funcionamiento. A su vez tiene un USB interface para intercambios de datos.

4.8.3 Sistema de inertización mediante gas de helio

El sistema de inertización consiste en un circuito con manómetro y regulación de presión y flujo para inyectar Helio a la cámara de reacción y de esta manera conseguir una atmosfera inerte en el interior.

El sistema permite la variabilidad en la distribución de sus componentes, puede permitir el flujo de gas inerte en flujos paralelos o en contraflujo.

4.8.4 Depósito de char (char pot)

El depósito de biochar consiste en un recipiente en forma de botella que recolecta el char obtenido en el proceso y lo mantiene en condiciones adecuadas para que no se produzca la ignición.

4.8.5 Bomba de aspiración de gases (suction pump)

Una bomba de aspiración específica para gases combustibles se ha utilizado fijando la depresión en -35 mbar para asegurar un movimiento del gas continuo.

4.8.6 Sistema de trampas de condensación (condensation system)

Dicho sistema consta de dos condensadores conectados en serie que recolectan los alquitranes provenientes del gas de pirólisis condensándose en ellos mediante enfriamiento del circuito en condiciones de 0°C.

4.8.7 Línea de salida del gas (gas out)

La línea de salida del gas consiste en un circuito de tubería por el que circula el gas combustible obtenido en el proceso y que lo direcciona fuera del reactor, pasando previamente por el sistema de trampas de condensación.

De la línea de salida del gas se coloca un sistema de toma de muestras que consistente en botellas de vidrio (2l), que permiten el muestreo intermitentemente durante el proceso para obtener una muestra representativa. Para evitar la entrada de aire, este muestreo se realiza mediante desplazamiento de agua. El gas posteriormente es analizado en una columna de cromatografía.

4.8.8 Medidores de energía

Para el análisis de consumos de energía se ha instalado un medidor de energía a través del controlador COUNTIS E50/E53 que permite conocer potencias, intensidades y tensiones del proceso. Este medidor ha sido diseñado para dar lecturas en rangos de potencias mayores que los obtenidos de forma comercial.

5 Resultados y Discusión

5.1 Puesta en marcha

5.1.1 Parámetros de ajustes de caudales del material

Para la puesta en marcha del reactor se definen los flujos del material con ensayos en frío.

Para determinar las velocidades de entrada de alimentación, se ejecuta el siguiente procedimiento:

a) Se llena la tolva siempre con la misma cantidad de material.

Este factor es importante porque la velocidad de descarga cambia dependiendo de la altura de llenado (y más en este material). Además variar la altura de llenado puede llevar a la mayor/menor formación de bóvedas.

b) Se pesan la cantidad de material desalojada cada 10 minutos y se repite, al menos tres veces, para verificar su reproducibilidad.

Para determinar los tiempos de retención se sigue el siguiente procedimiento (se busca ajustar el tiempo de retención entre 5-15 min en la zona caliente).

a) Se mide el tiempo que el material de la cabeza de descarga llega a determinados puntos del reactor.

b) Cuando la cabeza del material alimentado de descarga llega al final del reactor se para el alimentador.

c) Se miden los arcos de llenado que forma el material en el tubo en determinados puntos.

d) Se cronometra el tiempo en el que la cola de la alimentación pasa a través de los mismos puntos definidos previamente.

En la tabla siguiente (tabla 5.1) se muestran los resultados de las medidas obtenidas para tres velocidades de giro distintas.

Tabla 5.1. Parámetros de transporte de la paja de colza

Velocidad lectura controlador	5.00		4.25		3.50	
Velocidad rotación (rpm)	2.25		2		1.5	
PARAMETROS	\bar{y}	σ	\bar{y}	σ	\bar{y}	σ
Tiempo de residencia zona caliente (min)	7.79	±0.38	9.88	±0.43	13.26	±1.49
Tiempo de residencia reactor (min)	17.42	±0.63	21.78	±0.36	29.96	±1.34
Arcos medios	7.00	±0.42	6.88	±0.04	8.88	±0.13
Velocidad lineal partículas	0.0017	±4E-5	0.0012	±2E-5	0.0009	±3E-5

* \bar{y} es el valor medio; ** σ es la desviación típica; *** Estas mediciones proviene de tres réplicas de toma de datos

Con estos valores experimentales comprobamos los parámetros fundamentales teóricos de desplazamiento de material y carga para hornos de Kincler [9, 10, 11 y 12]

Los parámetros de transporte principales son movimiento resultante del material, llenado teórico, altura del material, carga, tiempo de permanencia, y porcentaje de inclinación.

Para definir el **movimiento resultante** (ángulo del material β en movimiento en grados $^\circ$) es necesario tener en cuenta dos componentes: que el material se mueve en la misma dirección que el eje longitudinal debido a la inclinación del horno y que el material se desplaza perpendicularmente con respecto al eje longitudinal debido a la rotación del horno. Para ello es necesario conocer el ángulo de deslizamiento y el ángulo de inclinación del horno en grados.

El **ángulo de deslizamiento del material (θ)** se ha obtenido experimentalmente siendo de 28° para la colza. Se determinó mediante la inclinación de un superficie lisa, con un inclinómetro y se obtiene el ángulo con el que el material empieza a deslizar.

Mientras, el **ángulo de inclinación del reactor (v)** ha permanecido constante siempre en un valor de 4.8° .

Como resultado se obtiene:

$$\tan \beta = \frac{\sin v}{\tan \theta}$$

Ecuación 2

Siendo

β - Ángulo del material β en movimiento en grados

Θ - Ángulo de deslizamiento del material

v - Ángulo de inclinación del reactor

Para poder determinar el grado de llenado es necesario inicialmente conocer la altura del material. Experimentalmente, se calculó el arco de la cuerda que abarca el material. Y a partir de este dato se calcula el **ángulo α** que cubre el material en el horno y la altura que toma.

Una vez determinado, el **grado de llenado** se determina según la ecuación (ecuación 3):

$$\phi = \frac{1}{2 * \pi} * \left(\frac{\pi * \alpha}{180} - \sin \alpha \right) * 100$$

Ecuación 3

Siendo:

α - Ángulo que cubre el material en el horno

Resultando para cada velocidad su propio grado de llenado.

De acuerdo a los hornos de clinker, un grado de llenado mayor a 13% empeora la transmisión de calor. En nuestro caso, para las condiciones establecidas estamos por debajo de este valor, y se podría suponer que se está subestimando la capacidad del reactor. Sin embargo, hay que recordar que el movimiento subcrítico es menor y se tiene que seguir garantizando la transmisión de calor. Además, hay que tener en cuenta otro parámetro que es la desvolatilización del material y formación del gas de pirólisis, que si se produce en volúmenes por encima de las condiciones de succión se acumularía provocando condensaciones en las zonas frías.

De acuerdo al funcionamiento de los hornos de clinker, a mayor pendiente menor grado de llenado. En la mayoría de los hornos estas pendientes oscilan entre el 2-4% y con velocidades angulares del 0.5-0.75 rpm. Requiriendo pendiente más pequeñas velocidades más elevadas para los mismos tiempos.

Para el reactor de pirólisis se ha trabajado con ángulo (v) de 4.8° y velocidades de rotación/angulares (n) entre 1.5 y 3 rpm. Aunque estos parámetros son superiores a los utilizados para la formación del clinker, hay que recordar que el objetivo del proceso de pirólisis es diferente al de la formación del clinker, al igual que los material tratados, cuya

densidad (ρ_a) es considerablemente menor (230 kg/m^3) y las dimensiones del reactor (**Diámetro** (D_i) de 0.1 m y **longitud** (L) 1.49 m) que son menores a los hornos industriales.

La **capacidad de transporte** por hora Q (producción horaria, kg/h) en un horno rotatorio se puede determinar de acuerdo a la ecuación:

$$Q = \frac{\phi * \rho_a * \pi * D^2}{4} * D * \pi * \tan \beta * 60 * n$$

Ecuación 4

Siendo:

ϕ - Grado de llenado

D_i - Diámetro del reactor

$\tan \beta$ - Movimiento resultante

ρ_a - Densidad aparente del material

n - Velocidad en rpm

El tiempo de permanencia del material en el reactor se obtuvo experimentalmente, cronometrando la velocidad de una carga al principio y al final de ésta, y posteriormente haciendo la media. Se decide corroborar si este tiempo teórico de permanencia que viene definido por:

$$T_{min} = \frac{1.77 * L * G * \phi^{0.5}}{v * D_i * n}$$

Ecuación 5

Siendo:

ϕ - Grado de llenado

L - Longitud del reactor

v - Ángulo de inclinación del reactor

D_i - Diámetro del reactor

n - Velocidad en rpm

Todos los parámetros de entrada son conocidos por haber sido calculados experimentalmente excepto G que se denomina factor de forma y que tiene en cuenta las estrangulaciones y los dispositivos del horno. Si el diámetro del horno es constante y sin ningún dispositivo interno, su valor es 1. Sin embargo, el reactor de pirólisis tiene una

retención en la descarga que no nos permite dar el tiempo de residencia real del reactor porque se desconoce la G.

Para calcular la G se decide calcular la masa de material que hay en el interior del reactor, a partir de las lecturas de los arcos de material, obteniendo el volumen y determinando la masa a partir de la densidad del material obtenida experimentalmente (tabla 5.2).

Tabla 5.2. Longitud arcos para las diferentes velocidades de rotación

DISTANCIAS (cm)	Longitud arcos para las diferentes velocidades de rotación		
	2.25 rpm	2 rpm	1.5 rpm
9	6.25	9	9
15	8.25	9	8.75
19	8.75	8	8.5
23	8.75	8.25	8.5
52	7.25	8	8.25
62	7.25	7	8.75
72	7.25	7	8
82	6.25	7	8.75
92	7	6.25	9.25
102	7	6	10.5
130	4.75	4	5.5
140	4.75	4	5.5

Los cálculos de volúmenes se presentan en el **anexo 1** y se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 5.3 Volumen que ocupa el material en el reactor

Velocidad de rotación (rpm)	2.25	2	1.5
Volumen de material (m³)	8.4*10 ⁻⁴	8.9*10 ⁻⁴	13*10 ⁻⁴

De acuerdo a estas masas y el caudal de alimentación el tiempo de retención se considera como:

$$TRM = \frac{M}{Q_{al}}$$

Ecuación 6

Como Q_{al} se considera cte. con un valor de 630 g/h, el tiempo de retención obtenido para cada velocidad de estudio se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 5.4 Velocidades teóricas calculadas

Velocidad de rotación(rpm)	2.25	2	1.5
TRM (min)	7.77	9.12	12.31

Estos valores son semejantes a los valores de la tabla 5.1, que nos indican que los cálculos experimentales y teóricos coinciden. Y para todos los valores se reincorpora en la ecuación 6 y se obtiene la G del reactor que toma un valor medio de 1.4.

5.1.2 Parámetros térmicos de funcionamiento del horno

El diseño del presente reactor hace necesario determinar los perfiles de temperatura del reactor que se han obtenido de forma teórica (a través de transporte de calor por conducción [13]) y a través del simulador Matlab. Para realizar los cálculos, se han tomado una serie de lecturas de determinados puntos de temperatura a lo largo del reactor de forma experimental dando la recta real y se ha comprobado teóricamente. En la figura 5.1 se puede ver estos perfiles para una temperatura final de 550°C. Como se puede observar, el efecto de los ventiladores colocados en los extremos del tubo del reactor para evitar la rotura del tubo en la zona de intersección con la parte metálica es considerablemente importante e influye en la condensación de los vapores en el tubo y en el depósito del char.

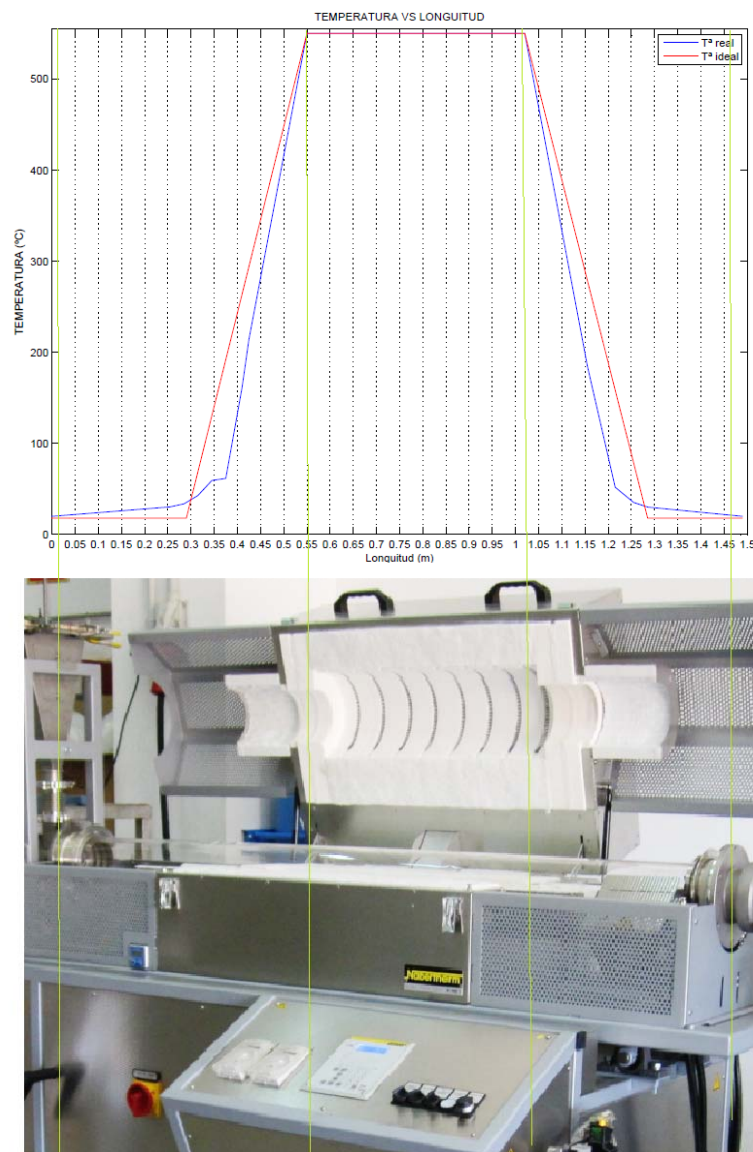


Figura 5.1 Perfil térmico teórico y real del horno de pirólisis

5.1.3 Determinación del direcciones del flujo del gas

En los primeros ensayos, se observaron que las condiciones en flujo a contracorriente resultaban más adecuadas, porque derivaban menos problemas de condensaciones en el depósito del char. Por esta razón se decide empezar los ensayos con esta disposición.

5.1.3.1 Ensayos a contracorriente

La disposición del reactor en flujos en contracorriente se presenta en la siguiente figura (figura 5.2):



Figura 5.2 Disposición a contraflujo

Los ensayos daban a conocer una serie de problemas importantes que no permitían un funcionamiento adecuado:

- Se producía acumulaciones importantes del material en la entrada, debido a que el material que iba entrando en el reactor se pegaba en las paredes al interactuar con los gases de salida que se enfriaban y condensaban en la biomasa previamente a la salida del reactor.
- El flujo de gas a través del reactor no era adecuado. El incremento del flujo de helio, colapsaba la salida del gas en vez de incrementar la velocidad de salida de gas y no se alcanzaba un funcionamiento estable. La estrangulación de la pieza de salida del gas en esta disposición era excesiva para contemplar esta disposición para los ensayos.

5.1.3.2 Ensayos en flujos paralelos

La salida en flujo en contracorriente (figura 5.3) presentaba una limitación de diseño que no ocurre en el flujo en paralelo. Sin embargo se identificaron mayor efecto de condensaciones en el recipiente del char.



Figura 5.3 Disposición en flujos paralelos

Para evaluar este fenómeno se estudió el efecto del volumen del recipiente y la temperatura.

Problemática:

-Llenado del recipiente de char con gas.

-Flujo de helio insuficiente para provocar la correcta derivación de los gases por el conducto de extracción.

-Desalajo inadecuado de los gases de pirólisis.

Para resolver estos puntos mencionados se procede a un análisis de volúmenes del reactor (ver tabla 5.5). Si inicialmente tomamos el reactor como la unión de tres cuerpos cilíndricos, (el tubo del reactor, la pieza que conecta el reactor y la botella de char, y por último la botella del char), se tiene que el volumen de cada parte representa un 51 v/v%, un 20 v/v% y un 29 v/v%. Por lo tanto, el volumen que ofrece la botella resulta más significativo de lo considerado hasta el momento. Esto se debe principalmente al efecto del diámetro de la botella del char, que a pesar de ser aparentemente pequeña en relación a las dimensiones del reactor, su diámetro es mayor, y consecuentemente para el cálculo de volúmenes afecta de forma cuadrática.

Tabla 5.5 Efecto de las dimensiones en el volumen disponible del reactor para los gases

Elemento		Longitud (dm)	Diámetro (dm)	Volumen (dm ³)	% V/V
Botella		3.80	1.50	6.72	28.55
Pieza T extremo	Cilindro extremo (T)1	5.60	1.00	4.40	
	Cilindro extremo (T)2	0.40	1.00	0.31	
	Total			4.71	20.03
Tubo reactor		15.40	1.00	12.10	51.42

Efecto del movimiento

Se considera, un segundo análisis del volumen del reactor, teniendo en cuenta el modelo con flujos paralelos, suponiendo que:

-El gas de pirólisis aparece en la zona caliente.

-Se mantiene el flujo de He con un caudal de 300 l/h. (de este modo aseguramos que el gas no retroceda hacia la zona de la alimentación y que siempre haya un caudal de gas en movimiento.)

-Se crea una depresión suficiente para producir el avance de los gases formados hacia el extremo derecho del reactor.

Con los datos anteriores, simulamos tres alternativas, dividiendo el reactor por zonas como se observa en la figura 5.4:

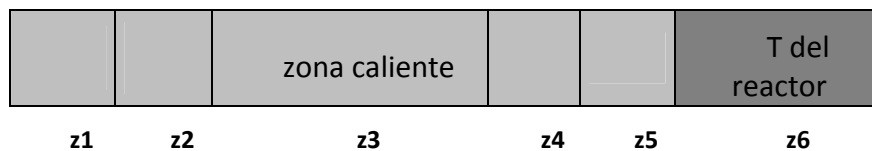


Figura 5.4 Distribución de las zonas en el reactor.

Suponiendo que el gas avanza hacia la derecha, debido al efecto del helio y la depresión creada por la bomba creando entre ambos un efecto pistón debido al empuje, la importancia del volumen de la botella y el extremo del reactor se ve intensificado frente al volumen del reactor. Si dividiésemos el tubo del reactor en 5 zonas y supusiésemos que el gas se desplaza según se genera hacia la derecha sin ocupar todo el volumen del tubo (se desprecia Z1 y Z2), ocurriría la siguiente relación de volúmenes (figura 5.5):

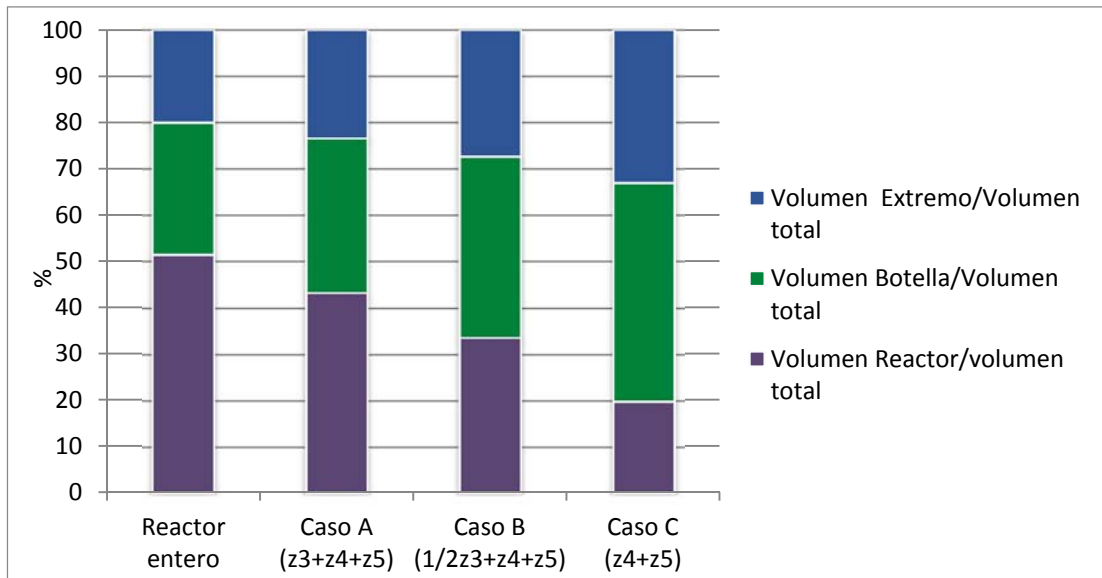


Figura 5.5 Efecto de la distribución de volúmenes de acuerdo a los casos estudiados

Tomando como referencia el caso B, que se considera intermedio, el volumen de la botella es mayor que el del reactor. Por lo tanto, se identifica un problema de volúmenes que está relacionado con los problemas que han surgido durante la experimentación. A esto se añade la pérdida de velocidad del gas al llegar a la sección de la botella y a que la de la temperatura de la botella es la más fría del sistema provocando un aumento de la densidad del gas (figura 5.6).

Para solucionar este problema el recipiente del char se cambia por uno de dimensiones menores y calefactado a 180°C .

Esta modificación disminuyó considerablemente la problemática de condensaciones:



Figura 5.6 Efecto de la condensación de alquitranes en el char

Con respecto al problema de condensaciones, en las paredes del tubo del reactor (extremo) no pudieron ser minimizados exigiendo posteriormente al ensayo, completar el balance de masas mediante extracción de las costras y posterior lavado de estas para extracción de alquitranes.

Una vez que tenemos el gradiente de temperaturas en el reactor, las velocidades de las partículas, se puede calcular la rampa de calentamiento teórica y real a la que está sometido el material.

Según Basu et al, 2013 [3] en el proceso de pirólisis los factores que más afectan es la rampa de calentamiento, el tiempo de residencia, y el tamaño de partícula del material.

Para definir el tiempo de residencia se realizan ensayos en termobalanza, de tal forma que se calienta el material con diferentes rampas de calentamiento y se mantiene en isoterma durante 30 min. La figura 5.7 muestra la desvolatilización/pérdida de peso del material en función de la rampa de calentamiento.

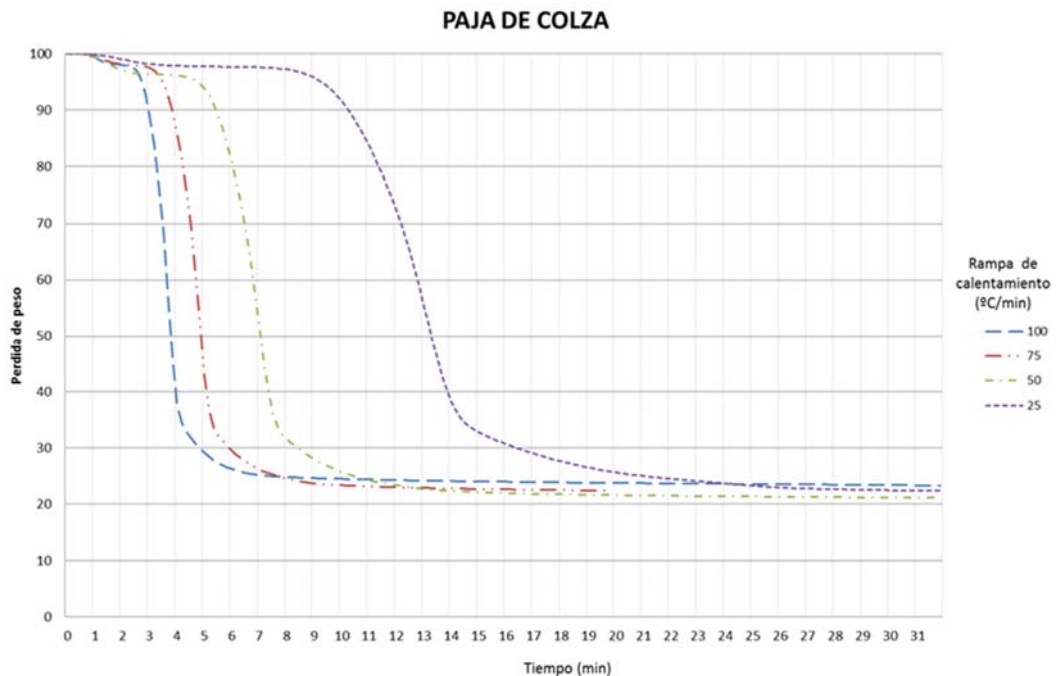


Figura 5.7 Curvas termogravimétricas

Se han seleccionado las rampas más propias de pirólisis.

Tabla 5.6 Características de transporte

Velocidad controlador (Ud.)	Velocidad lineal partículas (m/s)	Rampa calentamiento teórica (°C/s)	Rampa calentamiento teórica (°C/min)	Rampa calentamiento real (°C/s)	Rampa calentamiento real (°C/min)
5	0.0016	3.30	197.84	4.32	259.29
4.25	0.0012	2.56	153.81	3.36	201.59
3.5	0.0009	1.87	112.05	2.45	146.86

Para considerar el proceso pirólisis lenta, la rampa de calentamiento se determina en el rango de 0.1°C/s a 2°C/s y tiempos de residencias altos [14, 15] como mínimo este tiempo

debe ser de 5 minutos [16]. En nuestro caso, estamos ligeramente por encima de estas rampas (ver tabla 5.4). Sin embargo, no es un factor concluyente para definir el proceso fuera de la pirólisis lenta (Basu). De hecho, Harsono et al. [17] recalcan la falta de compilación de parámetros de funcionamiento en pirolisis lenta.

Teniendo presente la información previa, para una rampa de 100°C/min (la inmediata más cercana a las condiciones de trabajo que nos permite la termobalanza) se produce toda la desvolatilización del material para esta rampa con un tiempo de al menos 7 minutos. Para este tiempo se ha producido la desvolatilización completa del material.

Teniendo en cuenta el apartado de velocidades de calentamiento (apartado 5.1), en las tablas anteriores, se observa que la velocidad de 1.5 rpm cumpliría el estar en pirolisis lenta mientras que las otras dos podrían definirse fuera de las rampas más propias de pirolisis lenta.

Sin embargo, experimentalmente, se ha comprobado que una velocidad demasiado lenta provoca condensaciones en el char cuando éste está circulando fuera de la zona calefactora (último tercio del reactor). Las condiciones de trabajo se mejoraron durante la puesta en marcha, introduciendo una bomba de succión en el sistema para acelerar el movimiento del gas, sin embargo sigue existiendo ciertas dificultades, con la limitación de los ventiladores en los extremos que enfrían el gas; y una velocidad más lenta del sólido aumenta el tiempo de contacto entre gases a condensar y char en condiciones frías. Por lo tanto, se decide evaluar las condiciones con velocidad de 2 y 2.25 rpm y descartar la tercera que permitiría mayores tiempos de residencia buscando un compromiso entre los parámetros más adecuados de la pirólisis y las limitaciones del reactor.

Se realizó para ello un ensayo a cada velocidad y se observó que en las propiedades del char (tabla 5.7), el nivel de volátiles era mayor para un mayor tiempo de residencia, que solo se justifica por las condensaciones, por lo tanto se decide establecer como velocidad de rotación del tubo durante la experimentación 2.25 rpm.

Tabla 5.7. Comparativas de volátiles para dos velocidades de rotación

Velocidad (rpm)	tr (min)	Volátiles (%) ^{db}
2	8	26.55
2	10	20.96

5.2 Ensayo de pirólisis

Una vez definida la temperatura de trabajo como 550°C y una velocidad de rotación del tubo de 2,5 rpm, se procede a completar los ensayos de pirólisis a 550°C.

5.2.1 Balance de masas

EL balance de masas se puede ver en la figura 5.8. El rendimiento de gas es el mayor entre las tres fracciones y envuelve una serie de gases combustibles.

La fracción sólida o char es la que incorpora en su estructura el C concentrado de la biomasa original, pudiendo tener fines de sumidero de carbono. Por último la fracción líquida es la minoritaria e incluye en su composición gran cantidad de agua [18] por lo que se excluirá de los balances de energía.

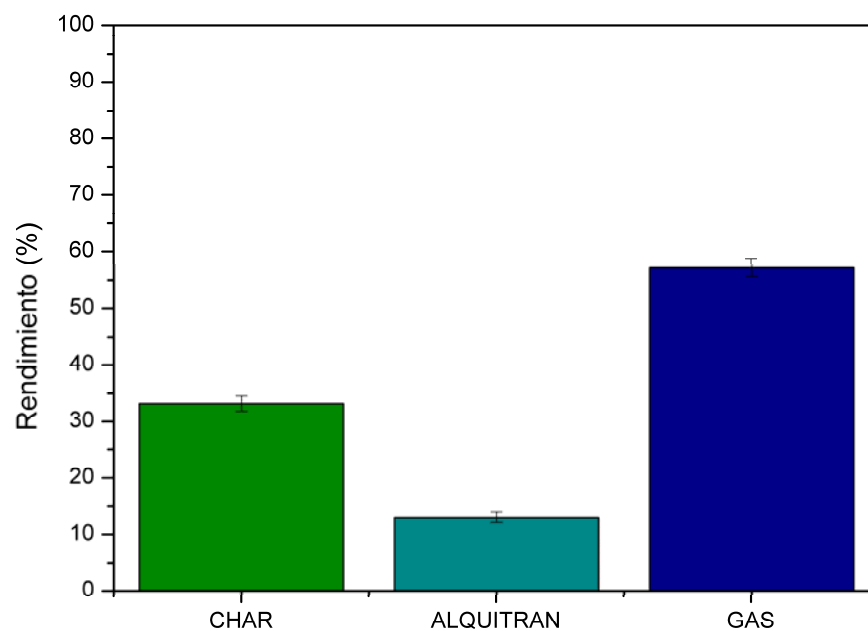


Figura 5.8 Rendimientos de las fracciones de pirólisis

5.2.2 Composición del gas

Los principales gases presentes en la composición del gas de pirólisis se presentan en la figura 5.9.

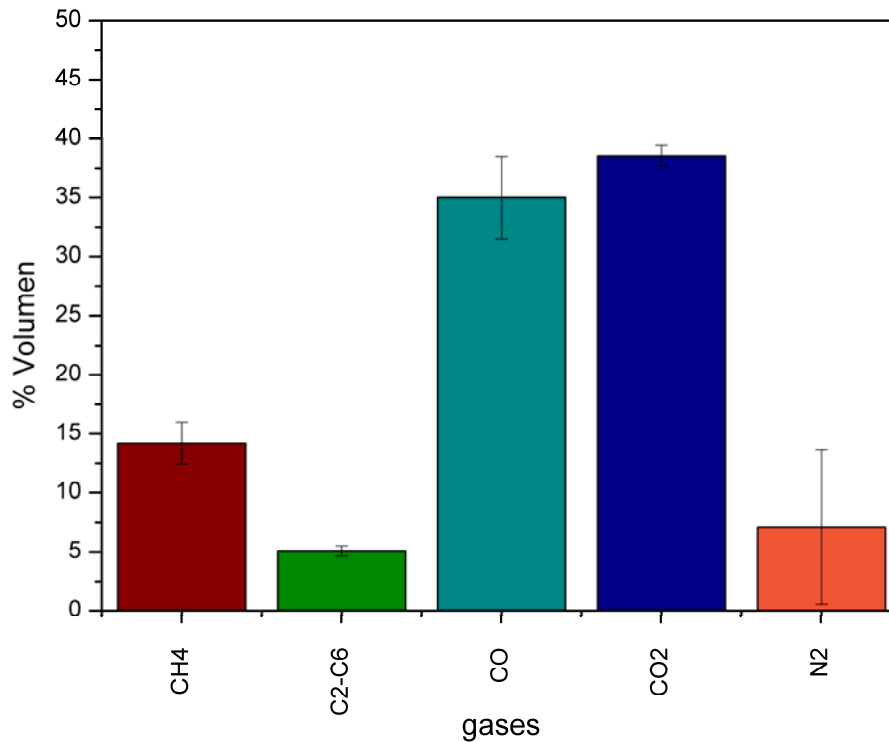


Figura 5.9 Composición de los gases de pirólisis

Siendo el PCI de los gases 8.51 MJ/m^3 (5.04 MJ/kg) y la densidad del gas de 1.69 kg/m^3

La relación de eficiencia térmica del gas viene definido por la ecuación denominada eficiencia del gas frío [19]:

$$\text{CGE}(\%) = \frac{\text{LHV} * m_{\text{GAS}}}{m_{\text{BIOMASS}} * \text{PCI}_{\text{BIOMASS}}}$$

Ecuación 7

Siendo el PCI de la biomasa 17.95 MJ/Kg .

Sustituyendo, la eficiencia del gas o porcentaje de energía retenida en el gas con respecto a la biomasa original es del 16%.

A pesar de que el rendimiento de la fracción gaseosa es la más alta, la composición de los gases presenta gran cantidad de CO_2 y CO proveniente de los procesos de descarboxilación [20] de los grupos carboxilos y carbonilos de la biomasa dándole un poder calorífico relativamente bajo a la fracción gaseosa. A partir de 550°C se produce la

formación de H₂ que suele aumentar el poder calorífico de este gas; sin embargo esta biomasa no presenta aun a esta temperatura H₂ por ser una biomasa no leñosa.

Esta energía contenida no puede equipararse al gas natural cuya composición consiste en una mezcla de gases, en proporciones variables, pero donde el metano (CH₄) constituye más del 70%. Otros gases que pueden estar presentes en proporciones apreciables son el nitrógeno (hasta el 20%), dióxido de carbono (hasta el 20%) y etano (C₂H₆, hasta el 10%). Pero podría considerarse aproximado a una mezcla entre gas de alto horno (por su alto contenido en monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno) (tabla 5.6) y gas de coke (por la presencia de hidrocarburos). En las tablas siguientes (tabla 5.6 y 5.7) se presenta una composición típica de este tipo de gases [21].

%	Gas
23	Monóxido de Carbono
4.5	Hidrógeno
16	Dióxido de Carbono
40	Nitrógeno
3.5	Otros Gases
Densidad: 1.33kg/m ³	

Tabla 5.8 Composición de gases de alto horno industria metalúrgica

Fuente :Ternium SA

%	Gas
60	Hidrógeno
23	Metano
8	Nitrógeno
5	Monóxido de Carbono
2	Dióxido de Carbono
2	Otros Gases
Densidad 0.48 Kg/m ³	

Fuente :Ternium SA

Tabla 5.9 Composición de gases gas de coque

5.2.3 Balance de energía

La energía consumida por el reactor durante los ensayos fue registrada para completar los balances de energía. Para tener en cuenta la energía de pérdidas en el reactor se registraron los consumos de energía. Estos consumos resultaron ser considerablemente altos en relación a los consumos del material. Los consumos en vacío ascendieron a un valor de 0.7-0.8 kW/h mientras que el consumo total durante el procesado fue de 0.75 KW/h para el mismo intervalo de tiempo. Por lo tanto, el funcionamiento de este reactor debido a los ventiladores que extraen el calor de forma continua, presenta gran cantidad de pérdidas de energía, que puede no acercarse a un reactor real fuera del ámbito de la investigación.

Para simplificar, se asume las siguientes premisas:

- Se aceptan las condiciones del sistema (respecto a pérdidas de energía) para completar el balance para este sistema de pirólisis y suponer un sistema de alimentación en continuo.

El consumo de energía corresponde a 5.4 MJ/h.

- Se estudian dos casos:
 - o El gas sale de la cámara de pirólisis y se enfría hasta temperatura ambiente.

Condiciones PCI 8.51MJ /kg y densidad (p) del gas es de 1.69 kg/m³

Parámetros

Energía del gas:

Ecuación 8

$$E_{gas} = \eta \left(\frac{kg_{gas}}{kg_{alim}} \right) * PCI \left(\frac{MJ}{m^3} \right) * \frac{1}{p} \left(\frac{m^3}{kg_{gas}} \right)$$

Siendo:

η – rendimiento

PCI – Poder calorífico

p - densidad

Con estas condiciones de producción el gas cubriría el 24% de la demanda energética teniendo en cuenta un valor de 0.7 de eficiencia de combustión.

- El gas sale de la cámara de pirólisis y se reincorpora en una cámara anexa con una temperatura de 450°C (20 % menos que la temperatura de formación por pérdidas de calor sensible).

Condiciones PCS 3.63 MJ /kg y densidad (ρ) del gas es de 0.64 kg/m³

Con estas condiciones de producción el gas cubriría el 27% de la demanda energética teniendo en cuenta un valor de 0.7 de eficiencia de combustión.

Aunque estos resultados no pueden extrapolarse actualmente a un sistema de producción debido a las altas pérdidas de energía, proveniente de la configuración del reactor para estudio en ámbito de laboratorio, estos resultados nos indican que el consumo de energía del proceso puede verse reducido si se recirculase la fracción gaseosa. Y el uso del gas en el instante de formación reduciría a su vez el consumo de energía porque se aprovecharía el calor sensible del gas.

Por otro lado, el uso inmediato de la fracción gaseosa evitaría la condensación de los líquidos de pirólisis al igual que las pérdidas por vaporización del agua proveniente del mismo proceso, aumentando el poder calorífico de la fracción gaseosa y simplificando el proceso de postratamiento de un subproducto minoritario del proceso.

5.2.4 Fracción sólida

La caracterización de la fracción sólida se muestra en la tabla 5.8 junto con las características de la biomasa original para realizar una comparativa del cambio.

Tabla 5.10 Características de la biomasa de paja de colza y char

COMPOSICION (%)	COLZA	CHAR
Humedad	11.62	4.47
Volátiles ^a	77.20	19.90
Cenizas ^a	15.46	10.08
Carbono fijo ^{a,c}	7.34	65.55
Carbono ^b	46.86	91.22
Nitrógeno ^b	0.18	0.73
Hidrogeno ^b	592	2.74
Azufre ^b	-	0.38
Oxígeno ^{b,c}	47.05	14.51
O/C	0.75	0.12
H/C	1.5	0.36
PCS (MJ/kg)	18.27	29.50
a Porcentaje de materia seca b Porcentaje de materia seca sin cenizas c Calculado por diferencia		

Debido a las características físico-químicas de la fracción sólida, esta podría utilizarse como un combustible alternativo si lo comparamos con los carbones convencionales (ver tabla 5.9).

Tabla 5.11 Características de combustibles fósiles

TIPO DE CARBÓN	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cenizas (%)	PCS (kJ/kg)
Hulla	54.5	5.1	1.65	0.45	33.09	5.2	21.23
Lignito	62.5	4.38	0.94	1.41	17.2	13.4	24.45
Carbón bituminoso	65.8	4.88	0.86	1.0	16.2	11.2	26.44
Antracita	90.7	2.1	1.0	7.6	11.4	2.5	29.96
Coque	86.3	0.5	0.7	0.8	10.5	6.3	29.87

Fuente: Basu et al.

Sin embargo, un nuevo uso de esta fracción con independencia de la valorización energética, que puede encontrar problemas debido al contenido en cenizas (y su composición), ha emergido con vistas a estudiar el potencial de retención en carbono en la estructura del char si este es aplicado al suelo.

El objetivo es retener el carbono (C) en el suelo. El suelo representa una parte importante del sistema del ciclo de carbono tal y como se muestra la figura 5.10. La estructura del suelo (Soil Carbon Pool) retiene 2500 Gt de carbono de las cuales 1500 Gt son de carbono orgánico.

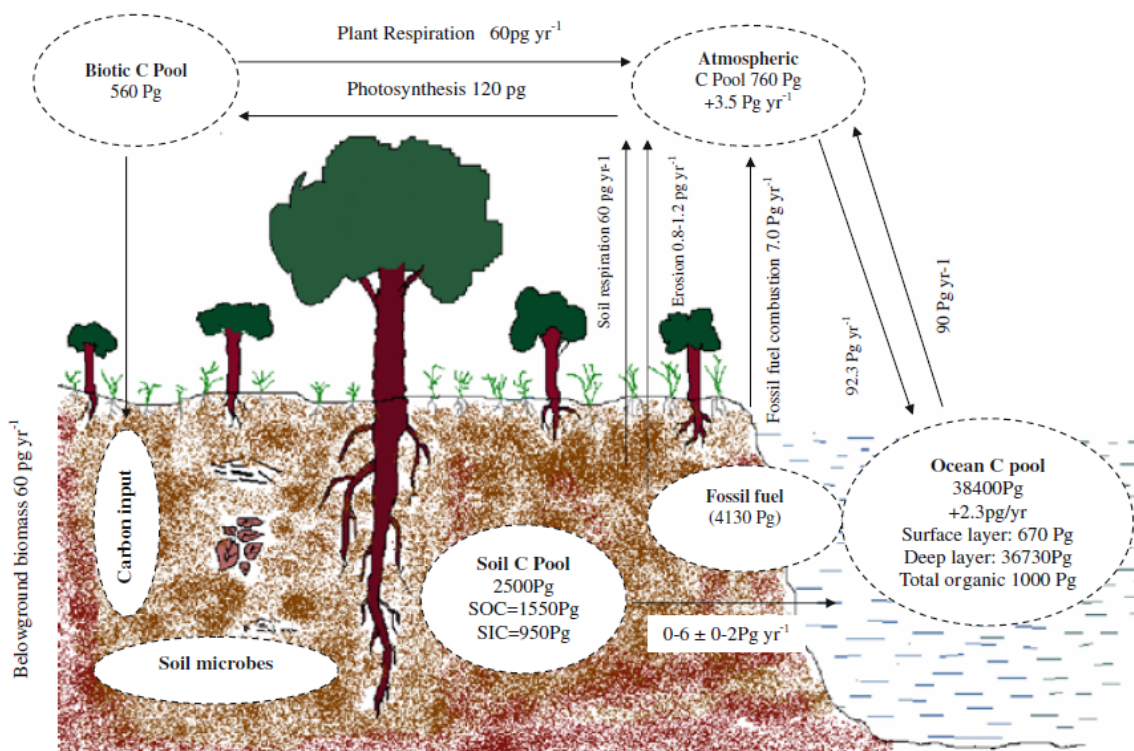


Figura 5.10 Ciclo del carbono

Sin embargo para que este fenómeno de retención tenga lugar el carbono debe presentarse en formas estables (proceso irreversible). De esta forma, no son formas de carbono disponibles para los microorganismos del suelo evitando de esta manera las emisiones de CH_4 que ocurren de forma natural cuando los restos de cultivos son dejados libremente en los campos y ocurren los procesos de desmineralización en los que la materia orgánica es digerida y transformada (proceso de descomposición que dura de uno a cinco años) [22].

A diferencia de otras tecnologías, el proceso de pirólisis transforma el carbono en formas más estables, alterando la descomposición de los residuos y aprovechando la energía de la descomposición para la producción de bioenergía (energía contenida en las fracción gaseosa y líquida) obteniendo un subproducto sólido que tiene un poder recalcitrante medio o alto (de décadas a cientos de años). Que junto a sus otras propiedades (porosidad, intercambio iónico, capacidad de retención de agua, pH, etc.) pueden a su vez mejorar las características del suelo.

Los ratios O/C y H/C (tabla 8) son indicadores del grado de carbonización, y por lo tanto del grado de estabilidad del char. El International Biochar Initiative (IBI) [23] y el European Biochar Certificate (EBC) [24] (organizaciones que se encargan del estudio de las propiedades del char) han establecido los límites en 0.7 para el H/C y en 0.4 para el O/C, entendiendo que fuera de estos límites se consideran chars deficientes (figura 5.11) que no deben estudiarse para su aplicación al suelo. La figura 5.11 muestra el diagrama de Van Krevelen donde se muestran los ratios molares de H/C y O/C desde los carbones hasta las biomazas.

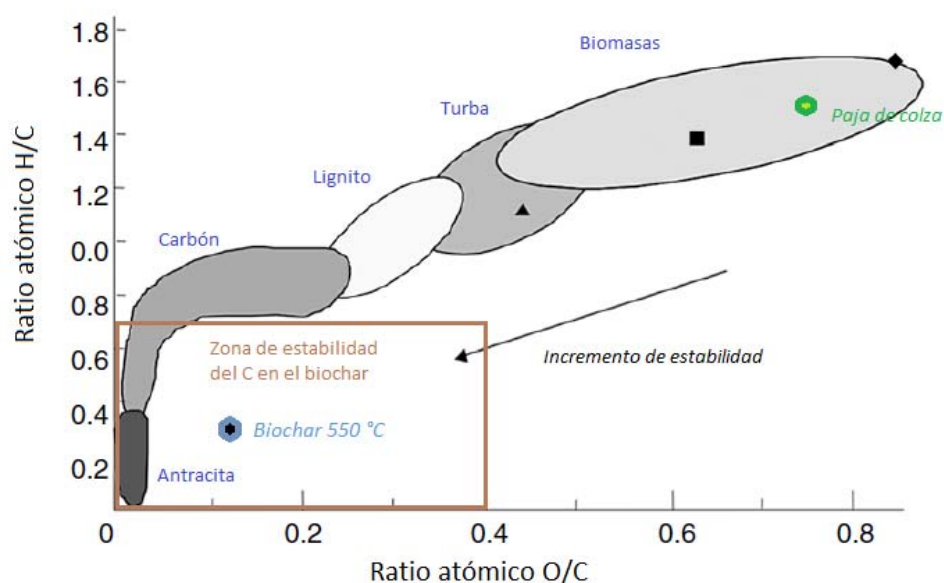


Figura 5.11 Diagrama Van Krevelen

5.2.5 Degradación química y térmica mediante ensayos de envejecimiento acelerado

En este estudio se presenta el posible potencial de retención del carbono en el biochar con respecto a la biomasa original y su posible comportamiento de degradación cuando es sometido a un proceso de oxidación con un agente oxidante y al mismo tiempo a degradación térmica mediante calor similar al que ocurre en el suelo. De acuerdo a los autores [25], el carbono remanente (carbono estable) permanecería en el suelo al menos 100 años.

Tras en ensayo, el carbono estable resultó ser el 88.03 % del carbono del biochar. La figura 5.12 recoge la representación de la distribución del carbono en estable y total sobre el carbono original contenido en la biomasa. Como se puede observar, el carbono del biochar en su gran mayoría es estable habiendo solo un 3% de carbono lábil. Por lo tanto, este char tiene altas posibilidades de actuar como sumidero de carbono.

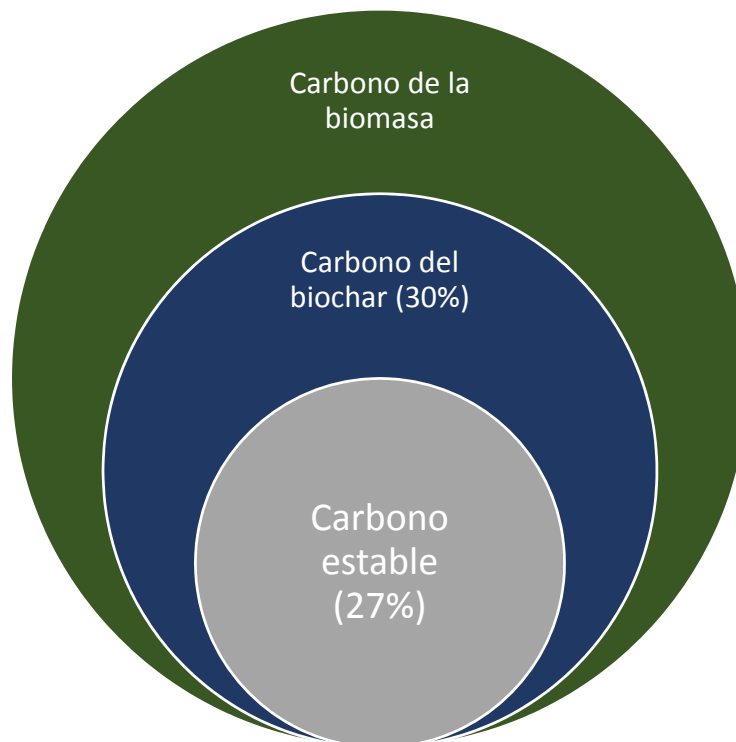


Figura 5.12 Distribución del carbono

5.3 Potencial de retención de carbono

Según la FAOSTAT la producción de colza para el año 2012 fue de 51500 toneladas en España [26] y de 19268000 t en Europa [27]. La grafica 5.13 muestra la producción de colza en Europa

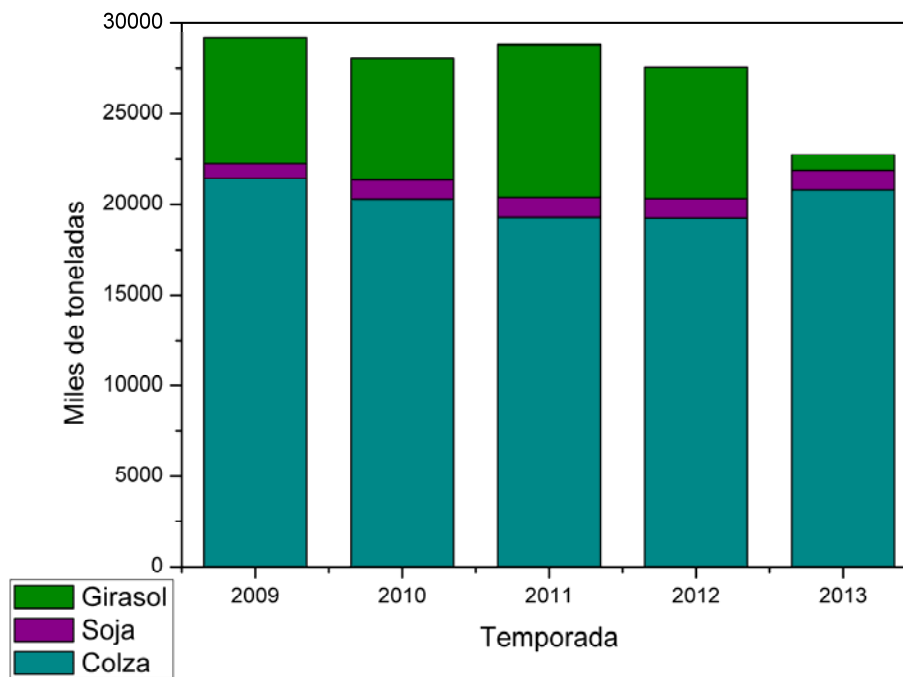


Figura 5.13 Producción de oleaginosas en la UE (miles de toneladas)

Suponiendo un grado de producción de residuos de 1.2 kg residuo/kg producido [5] común para cultivos de pajas, se obtendría con los datos anteriores y el porcentaje de carbono de la biomasa (47%) el porcentaje de emisiones evitadas. EL porcentaje de retención de carbono por un periodo de al menos 100 años sería de 7718 t/año en España y de 2.9 millones de t/año de C en Europa que equivaldrían en valor a emisiones evitadas de CO₂ a la atmósfera en comparación con dejar la paja en el suelo una vez recogido el cultivo.

Como referencia las emisiones evitadas en Europa con esta práctica podrían llegar a significar alrededor de un 1% de las emisiones de CO₂ emitidas anualmente en España (valor que asciende a 340.8 millones de toneladas para el 2012 según la European Environmental Agency, [28]).

6 Conclusiones

Las siguientes conclusiones se han obtenido del presente estudio:

- ✓ La tecnología de pirólisis puede ser un medio potencial de gestión de residuos lignocelulósicos mediante valorización energética y retención de carbono. Este proceso, podría llegar a tener no sólo un ciclo neutro de carbono sino negativo.
- ✓ Actualmente en Europa el cultivo de colza está aumentando para la producción de biocombustibles. La gestión del residuo generado de la propia producción, podría ser una combinación estratégica de sostenibilidad, disminuyendo las emisiones de CO₂ generadas en la fase de producción del cultivo.
- ✓ La energía procedente de la fracción gaseosa y líquida puede reutilizarse en el propio proceso reduciendo el tratamiento de estas fracciones y aprovechándolo en el propio proceso. La valoración del balance de energía en un sistema a gran escala está pendiente de realizarse, y se prevén mejores resultados de balances de energía.
- ✓ La fracción sólida resulta tener gran potencial de retención de carbono en su estructura, llegando a ser un 88% el carbono estable del carbono total del char (para estas condiciones establecidas), que le señala como una fuente potencial de biochar, aunque estudios más profundos son necesarios a nivel agronómico para corroborar su aplicación en suelos.
- ✓ Las emisiones crecientes de GEI, deben reducirse y para ello, la búsqueda de nuevas tecnologías o renovadas, son necesarias, ayudando a reducir los GEI mediante la combinación y aplicación de diferentes técnicas incluso en un sistema tan presente y antiguo como es la agricultura.

7 ANEXOS

7.1 Cálculos de diseño para velocidad de rotación del tubo de 2.5 rpm

```

close all
clear all
clc
%% Datos:
% Distancias del reactor (m).
d_r=[9 15 19 23 52 62 72 82 92 102 130 140]*1e-2;
% Lectura de arcos ensayos 1 y 2 para cada punto (m)
arcos_1=[5.5 ...
6.5 ...
7.5 ...
7.5 ...
7.5 ...
7.5 ...
6.5 ...
6 ...
6 ...
6 ...
4.5 ...
4.5]*1e-2;

arcos_2=[7 ...
10 ...
10 ...
10 ...
7 ...
7 ...
8 ...
6.5 ...
8 ...
8 ...
5 ...
5]*1e-2;

% Gráficos de los arcos en una misma grafica:
plot(arcos_1,'b')
hold on
plot(arcos_2,'r')
% Gráfico de la media de los dos ensayos:
arcos_media=(arcos_1+arcos_2)./2;
figure()
plot(arcos_media,'g')
% Representación de las tres curvas:
figure()
plot(arcos_1,'b')
hold on
plot(arcos_2,'r')
plot(arcos_media,'g')

% Angulo que cubre el material del horno (alfa) (rad)
% Longitud circunferencia
radio_c=0.05; % (m)
L_c=2*pi*radio_c; % (m)

```

```

% alfa para cada punto (rad)
alfa_1=(arcos_1.*(2*pi))./L_c;
alfa_2=(arcos_2.*(2*pi))./L_c;
alfa_media=(arcos_media.*(2*pi))./L_c;

% Altura teórica H (m)
H_1=(1-cos(alfa_1./2))./2).*radio_c;
H_2=(1-cos(alfa_2./2))./2).*radio_c;
H_media=(1-cos(alfa_media./2))./2).*radio_c;

% Área en función de alfa (m^2)
A_1=(radio_c^2).*((alfa_1./2)-(sin(alfa_1)./2));
A_2=(radio_c^2).*((alfa_2./2)-(sin(alfa_2)./2));
A_media=(radio_c^2).*((alfa_media./2)-(sin(alfa_media)./2));

% Volumen (m^3)
L_reactor=1.54; % (m^3)
V_1=mean(A_1)*L_reactor;
V_2=mean(A_2)*L_reactor;
V_media=mean(A_media)*L_reactor;

% Masa/carga (kg)
% Densidad aparente material (kg/m^3)
d_ap=230.5;
m_1=V_1*d_ap;
m_2=V_2*d_ap;
m_media=V_media*d_ap;

n=sum(m_1);

% Tiempo de residencia minimo (TRM) en funcion de los caudales
Q_alim1=715.64e-3; % (kg/h)
Q_alim2=789.92e-3; % (kg/h)
Q_alim_med=731.62e-3; % (kg/h)
TRM_1=m_1/Q_alim1;% (h)
TRM_1_min=TRM_1*60; % (min)
TRM_2=m_2/Q_alim2;% (h)
TRM_2_min=TRM_2*60; % (min)
TRM_media=m_media/Q_alim_med;% (h)
TRM_media_min=TRM_media*60; % (min)
(TRM_media_min/L_reactor)*0.75

```

7.2 Cálculos de diseño para velocidad de rotación del tubo de 2 rpm

```

close all
clear all
clc
%% Datos:
% Distancias del reactor (m).
d_r=[9 15 19 23 52 62 72 82 92 102 130 140]*1e-2;
% Lectura de arcos ensayos 1 y 2 para cada punto (m)
arcos_1=[12 ...
11 ...
10 ...
9.5 ...
8 ...

```

```

8.5 ...
8 ...
9 ...
10 ...
11 ...
6 ...
6]*1e-2;

arcos_2=[6 ...
6.5 ...
7 ...
7.5 ...
8.5 ...
9 ...
8 ...
8.5 ...
8.5 ...
10 ...
5 ...
5]*1e-2;

% Gráficos de los arcos en una misma grafica:
plot(arcos_1,'b')
hold on
plot(arcos_2,'r')
% Gráfico de la media de los dos ensayos:
arcos_media=(arcos_1+arcos_2)./2;
figure()
plot(arcos_media,'g')
% Representación de las tres curvas:
figure()
plot(arcos_1,'b')
hold on
plot(arcos_2,'r')
plot(arcos_media,'g')

% Angulo que cubre el material del horno (alfa) (rad)
% Longitud circunferencia
radio_c=0.05; %(m)
L_c=2*pi*radio_c; %(m)

% alfa para cada punto (rad)
alfa_1=(arcos_1.*(2*pi))./L_c;
alfa_2=(arcos_2.*(2*pi))./L_c;
alfa_media=(arcos_media.*(2*pi))./L_c;

% Altura teórica H (m)
H_1=(1-cos(alfa_1./2))./2).*radio_c;
H_2=(1-cos(alfa_2./2))./2).*radio_c;
H_media=(1-cos(alfa_media./2))./2).*radio_c;

% Área en función de alfa (m^2)
A_1=(radio_c^2).*((alfa_1./2)-(sin(alfa_1)./2));
A_2=(radio_c^2).*((alfa_2./2)-(sin(alfa_2)./2));
A_media=(radio_c^2).*((alfa_media./2)-(sin(alfa_media)./2));

% Volumen (m^3)
L_reactor=1.54; %(m^3)
V_1=mean(A_1)*L_reactor;

```

```

V_2=mean(A_2)*L_reactor;
V_media=mean(A_media)*L_reactor;

% Masa/carga (kg)
% Densidad aparente material (kg/m^3)
d_ap=230.5;
m_1=V_1*d_ap;
m_2=V_2*d_ap;
m_media=V_media*d_ap;

n=sum(m_1);

% Tiempo de residencia minimo (TRM) en funcion de los caudales
Q_alim1=715.64e-3; %(kg/h)
Q_alim2=702.00e-3; %(kg/h)
Q_alim_med=731.62e-3; %(kg/h)
TRM_1=m_1/Q_alim1;%( h)
TRM_1_min=TRM_1*60; %(min)
TRM_2=m_2/Q_alim2;%( h)
TRM_2_min=TRM_2*60; %(min)
TRM_media=m_media/Q_alim_med;%( h)
TRM_media_min=TRM_media*60; %(min)
(TRM_media_min/L_reactor)*0.75

```

7.3 Cálculos de diseño para velocidad de rotación del tubo de 1.5 rpm

```

close all
clear all
clc
%% Datos:
% Distancias del reactor (m).
d_r=[9 15 19 23 52 62 72 82 92 102 130 140]*1e-2;
% Lectura de arcos ensayos 1 y 2 para cada punto (m)
arcos_1=[10 ...
9 ...
8 ...
8.5 ...
8 ...
7 ...
7 ...
7 ...
6 ...
6 ...
5 ...
4]*1e-2;

arcos_2=[8 ...
9 ...
8 ...
8 ...
8 ...
7 ...
7 ...
7 ...
7 ...
6.5 ...

```

```

6 ...
5 ...
4]*1e-2;

% Gráficos de los arcos en una misma grafica:
plot(arcos_1,'b')
hold on
plot(arcos_2,'r')
% Gráfico de la media de los dos ensayos:
arcos_media=(arcos_1+arcos_2)./2;
figure()
plot(arcos_media,'g')
% Representación de las tres curvas:
figure()
plot(arcos_1,'b')
hold on
plot(arcos_2,'r')
plot(arcos_media,'g')

% Angulo que cubre el material del horno (alfa) (rad)
% Longitud circunferencia
radio_c=0.05; % (m)
L_c=2*pi*radio_c; % (m)

% alfa para cada punto (rad)
alfa_1=(arcos_1.*(2*pi))./L_c;
alfa_2=(arcos_2.*(2*pi))./L_c;
alfa_media=(arcos_media.*(2*pi))./L_c;

% Altura teórica H (m)
H_1=(1-cos(alfa_1./2))./2).*radio_c;
H_2=(1-cos(alfa_2./2))./2).*radio_c;
H_media=(1-cos(alfa_media./2))./2).*radio_c;

% Área en función de alfa (m^2)
A_1=(radio_c^2).*((alfa_1./2)-(sin(alfa_1)./2));
A_2=(radio_c^2).*((alfa_2./2)-(sin(alfa_2)./2));
A_media=(radio_c^2).*((alfa_media./2)-(sin(alfa_media)./2));

% Volumen (m^3)
L_reactor=1.54; % (m^3)
V_1=mean(A_1)*L_reactor;
V_2=mean(A_2)*L_reactor;
V_media=mean(A_media)*L_reactor;

% Masa/carga (kg)
% Densidad aparente material (kg/m^3)
d_ap=230.5;
m_1=V_1*d_ap;
m_2=V_2*d_ap;
m_media=V_media*d_ap;

n=sum(m_1);

% Tiempo de residencia minimo (TRM) en funcion de los caudales
Q_alim1=715.64e-3; % (kg/h)
Q_alim2=789.92e-3; % (kg/h)
Q_alim_med=658.26e-3; % (kg/h)

```

```
TRM_1=m_1/Q_alim1;% (h)
TRM_1_min=TRM_1*60;% (min)
TRM_2=m_1/Q_alim2;% (h)
TRM_2_min=TRM_2*60;% (min)
TRM_media=m_media/Q_alim_med;% (h)
TRM_media_min=TRM_media*60;% (min)
(TRM_media_min/L_reactor)*0.75
```

8 REFERENCIAS

- [1] Instituto de la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020. Fondo editorial del IDAE, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Madrid 2011.
http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos_11227_per_2011-2020_def_93c624ab.pdf
- [2] Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Referencia: *BOE-A-2011-13046*. Entrada en vigor 30/07/2011.
<https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046>
- [3] Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado. Plan Nacional Integral de Residuos 2008-2015. Referencia: *BOE-A-2009-3243*. Entrada en vigor 20/01/2009.
<http://www.boe.es/boe/dias/2009/02/26/pdfs/BOE-A-2009-3243.pdf>
- [4] P. Basu, "Chapter 5 - Pyrolysis," in Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition), ed Boston: Academic Press, 2013, pp. 147-176.
- [5] Subdirección general de residuos. Producción y consumos sostenibles y residuos agrarios. Catálogo de publicaciones de la Administración general del Estado, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Madrid 2012.
http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/Residuos_agrarios_tcm7-232332.pdf
- [6] Subdirección General de Cultivos Herbáceos e Industriales, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Oleaginosas (girasol, colza y soja).
<http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/leguminosas-y-oleaginosas/>
- [7] Statistic division of Food and Agriculture Organization of the United Nation (FAOSTAT). Rapeseed area of production (Europe). (2012). <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>
- [8] Instituto de la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Ahorro y eficiencia energética en los cultivos energéticos y agricultura. Fondo editorial del IDAE, Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Madrid 2009.
http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10995_Cultivos_energeticos_Agr_11_A2009_efe0a8e7.pdf
- [9] J.J.W. Kurt E. Peray El horno rotatorio de cemento, New York, 1972.
- [10] L.y. Kohlhaas, Prontuario del Cemento, Barcelona., 1985.
- [11] W.H. Duda, Manual Tecnológico del Cemento, Barcelona. , 1977.

- [12] A.B. Robert Bastier, Bernard Gilbert y Alain Regnault, Fours de cimenterie. Fours rotatifs.
- [13] L.J.i. Banyeras, Aislamiento térmico, Barcelona, 1998.
- [14] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, and A. Gómez-Barea, "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 611-630, 2011.
- [15] K. Crombie and O. Mašek, "Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions," *Bioresource Technology*, vol. 162, pp. 148-156, 6// 2014.
- [16] Mohammad I. Jahirul, Mohammad G. Rasul , Ashfaque Ahmed Chowdhury and Nanjappa Ashwath. "Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review"Energies, vol. 5,pp.4952-5001, 2012.
- [17] Harsono, S.S., Grundman, P., Lau, L.H., Hansen, A., Salleh, M.A.M., Meyer-Aurich, A., Idris, A., Ghazi, "Energy balances, greenhouse gas emissions and economics of biochar production from palm oil empty fruit bunches". *Resour. Conserv. and Recycl. Vol 77(0)*, 108-115, T.I.M. 2013.
- [18] Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D. "An overview of fast pyrolysis of biomass", *Org. Geochem. Vol. 30*, 1479-1493, 1999.
- [19] K. Crombie and O. Mašek, "Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions," *Bioresource Technology*, vol. 162, pp. 148-156, 6// 2014.
- [20] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel. Vol. 86*, 1781-1788, 2007
- [21] Carlos Zubillaga, Alberto Enrico. Capacitación básica en higiene y seguridad industrial para el ingreso al área: coquería.
<https://www.google.co.uk/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=gas%20de%20alto%20horno%20ternium>
- [22] Johannes Lehmann, Stephen Joseph. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, Business & Economics, pp. 416, 2009.
- [23] IBI, "International Biochar Initiative; Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil," ed, 2013, p. 48.
- [24] EBC, 2013. *European Biochar Certificate, Guidelines for a Sustainable Production of Biochar, Version 4.8 (13 December 2013)*; European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. Available online: <http://www.european-biochar.org/en/download>.

[25] A. Cross and S. P. Sohi, "The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status," *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 43, pp. 2127-2134, 10// 2011.

[26] Statistic division of Food and Agriculture Organization of the United Nation (FAOSTAT). (2012,). Rapeseed production (Spain). Available: <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>

[27] Statistic division of Food and Agriculture Organization of the United Nation (FAOSTAT). (2012). Rapeseed production, European Union. Available: <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/download/Q/QC/E>

[28] European Environment Agency, 2014. Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2012 and inventory report 2014. <http://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2014>