

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**  
**SECCIÓN DE POSGRADO Y SEGUNDA ESPECIALIZACIÓN**



**“PIRÓLISIS RÁPIDA DE BIOMASA DE PALMA AFRICANA Y CAÑA  
DE AZÚCAR PARA LA OBTENCIÓN DE BIO-PETRÓLEO”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN:  
GESTIÓN AMBIENTAL**

**PRESENTADO POR:  
VÍCTOR HUGO PRETELL HUAMÁN**

**ASESOR:  
Dr. RAYMUNDO ERAZO ERAZO**

**LIMA, PERÚ**

**2013**

## **DEDICATORIA**

A mis padres Mercedes y Aroldo por su cariño, paciencia, enorme esfuerzo y perseverancia.

A mis hijos Angélica y Enrique por haberme enseñado una nueva dimensión de la vida.

A la esperanza en que este trabajo sirva de algún modo para lograr un mundo mejor.

## AGRADECIMIENTO

Un trabajo de este tipo demanda un esfuerzo que no es solamente individual sino en el cual están involucradas muchas personas, aunque se que corro el riesgo de no citar a todos los que colaboraron conmigo, quisiera agradecer especialmente a:

Dr. Raymundo Erazo Erazo por sus acertados consejos y preocupación constante.

Ing. Mickey Ayrampo por su consejo y ayuda invaluable para obtener las muestras de biomasa de AIPSA.

La compañía Agroindustrial Paramonga S.A.A. en la persona del Ing. Aurelio Ambrosio por la información y muestras de bagazo proporcionadas desinteresadamente.

Marco Mori y Julio Acosta por las muestras de racimos de frutos vacíos de la palma africana.

Williams Ramos, María Ordoñez y Mary Fernández por su esforzada ayuda en la realización de los experimentos de pirólisis y en los análisis de las muestras y productos.

Ing. Edgard Argumé, Director Ejecutivo de CERTIPETRO por las facilidades brindadas en el uso de los equipos para los análisis del carbón y bio-petróleo.

MSc. César Luján Ruiz y MSc. Edmundo Estrada por sus agudas observaciones y sugerencias que enriquecieron y mejoraron esta investigación.

Noemí por su apoyo constante durante todo este proceso, gracias por la comprensión y aliento infatigable.

## RESUMEN

El cambio climático es el más acuciante problema ambiental global que enfrenta la humanidad, este se origina por las emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, el cual se emite por la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía para la calefacción, la electricidad y el transporte.

El 40% del consumo mundial de energía proviene de los combustibles líquidos y de ese 40% el 97% se destina al transporte en todas sus formas. Según los Balances Nacionales de Energía (1970-2010) en el Perú el 61% del consumo de energía proviene de los hidrocarburos y de ese 61% el 64% se destina al transporte. El consumo de energía proviene de fuentes de menores reservas (petróleo), o bien de fuentes externas (importación de petróleo crudo y/o diésel), el Perú ha modificado la estructura de su matriz energética en 1977 y el 2004, en ambas ocasiones la estructura fundamental de la matriz energética no vario, solo se cambio la fuente de hidrocarburos, de líquidos a gas. El país debe cambiar su matriz energética hacia las energías renovables pero el cambio debe ser específico para sustituir o complementar a los combustibles requeridos por el sector transporte y para ello la única fuente de energía renovable a la vista es la conversión de biomasa en biocombustibles.

La pirólisis rápida es un proceso en el cual la biomasa es velozmente calentada a alta temperatura en ausencia de oxígeno. Después del enfriamiento y la condensación se forma un líquido marrón llamado "bio-petróleo", junto con subproductos como carbón y gas.

Se investigó la producción de bio-petróleo a partir de la pirólisis rápida del bagazo de caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos (RFV) de la palma africana. Ambas biomásas se pirolizaron por separado y mezcladas en diferentes proporciones (25%, 50% y 75% de bagazo y el restante de RFV) en un reactor tubular de lecho fijo al vacío. La pirólisis al vacío de esas biomásas lleva a la producción de bio-petróleo, carbón y gases.

Las condiciones que maximizan el rendimiento de bio-petróleo obtenidas en este estudio fueron una presión de vacío de 13.86 kPa abs, velocidad de calentamiento de 9 °C/min y una temperatura de pirólisis de 500 °C para los RFV y 600 °C para el bagazo. Los rendimientos máximos de bio-petróleo fueron 47.12% p/p y 55.35 % p/p en base seca para los RFV y bagazo. Respecto a la copirólisis de las mezclas de RFV y bagazo se establece que los rendimientos en bio-petróleo están entre los rendimientos de la pirólisis de los compuestos puros.

Se realizaron análisis normalizados por ASTM —contenido de agua, punto de fluidez, poder calorífico, viscosidad, ceniza, azufre, densidad, pH y contenido de sólidos— al bio-petróleo para evaluar su calidad como combustible. Los bio-petróleos obtenidos en la pirólisis de los RFV y bagazo muestran características similares a las del crudo selva, un poder calorífico aceptable (11 a 21.31 MJ/kg), bajo contenido de azufre (0.0631 a 0.0772 % p/p) pero presentan alto contenido de agua (30 y 61.54 % v/v), ceniza (0.5135, 0.1003 % p/p) y sólidos (0.6669 a 1.3891 % p/p) por lo que para su empleo deben ser pretratados para reducir el contenido de agua y sólidos y mejorar su viscosidad. Los bio-petróleos obtenidos en la copirólisis de los RFV y bagazo muestran contenidos de agua entre 30 a 65% v/v, el poder calorífico superior esta por debajo de 1 MJ/kg. La copirólisis origina mas agua que la pirólisis de los compuestos puros. Esto merma la calidad del producto obtenido haciéndolo no aplicable como combustible.

La composición química del bio-petróleo se investigo empleando la técnica analítica de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Todos los espectros FTIR obtenidos son similares. La identificación cualitativa registra la presencia de compuestos oxigenados, alcanos y aromáticos. El hexadecano que es el componente típico del diésel-2 y el iso-octano que es típico de la gasolina están presentes en todos los espectros.

Se realizo el análisis próximo y la determinación del poder calorífico superior (PCS) del carbón. El PCS varía entre 23.894 a 28.356 MJ/kg lo cual lo hace apto para su uso como combustible.

## ABSTRACT

Climate change is the most pressing global environmental problem facing humanity; this is caused by emissions of greenhouse gases like carbon dioxide, which is emitted by the burning of fossil fuels as an energy source for heating, electricity and transport.

The 40% of global energy consumption comes from liquid fuels and 97% of that 40% goes to the transportation in all its forms. According to the National Energy Balances (1970-2010) in Peru, 61% of energy consumption comes from oil and 64% of that 61% goes to the transportation. The energy comes from sources lower reserves (oil) or external (import of crude oil and / or diesel), Peru has changed the structure of its energy in 1977 and 2004, both times the fundamental structure of the energy matrix did not change, only change the source of oil, gas liquids. The country must change its energy mix to renewable energy but the change must be specified to replace or supplement the fuel required for the transport sector and for this the only renewable energy source in sight is the conversion of biomass into biofuels.

The fast pyrolysis is a process in which the biomass is quickly heated to high temperature in the absence of oxygen. After the cooling and condensation forms a brown liquid called "bio-oil", along with products such as char and gas.

We investigated the production of bio-oil from the fast pyrolysis of sugarcane bagasse and palm empty fruit Bunches (EFB). Both biomasses were pyrolyzed separately and mixed in different proportions (25%, 50% and 75% of bagasse and the rest of EFB) in a fixed bed tubular reactor under vacuum. The vacuum pyrolysis of the biomass leads to the production of bio-oil, char and gas.

The conditions that maximize the yield of bio-oil obtained in this study were a vacuum pressure of 13.86 kPa abs, heating rate of 9 °C/min and a pyrolysis temperature of 500 °C for EFB and 600 °C for bagasse. The maximum yields of bio-oil were 47.12% w/w and 55.35% w/w dry basis for the EFB and

bagasse. Regarding the co-pyrolysis of the EFB and bagasse mixtures, found that bio-oil yields are between the yields of the pyrolysis of the pure compounds.

Analyzes were performed by standard ASTM —water content, pour point, calorific value, viscosity, ash, sulfur, density, pH and solids content—, the bio-oil to assess its quality as a fuel. Bio-oils obtained by pyrolysis of the EFB and bagasse exhibit characteristics similar to those of forest raw an acceptable calorific (11 to 21.31 MJ/kg), low sulfur (from 0.0631 to 0.0772% w/w) but have high water content (30 and 61.54% v/v), ash (0.5135, 0.1003% w/w) and solid (0.6669 to 1.3891% w/w) as for its use must be pretreated to reduce the water content and solids and improve its viscosity. The bio-oils obtained in the EFB co-pyrolysis and bagasse show water contents between 30 to 65% v/v, the calorific value is below 1 MJ/kg. Co-pyrolysis originates more water than of the pyrolysis of the pure compounds. This reduces the quality of the product making it not applicable as fuel.

The chemical composition of the bio-oil was investigated using spectroscopic analytical technique of Fourier Transform Infrared (FTIR). All FTIR spectra obtained are similar. The qualitative identification records the presence of oxygenates, aromatics and alkanes. The hexadecane component that is typical of diesel-2 and iso-octane gasoline is typical present in all spectra.

It was done the proximate analysis and the determination of the higher heating value (HHV) of char. HHV varies between 23.894 to 28.356 MJ/kg which makes it suitable for use as fuel.

**INDICE**

Contenido	Pg.
Dedicatoria	ii
Agradecimiento	iii
Resumen	iv
Abstract	vi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tablas	xvii
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación	5
1.3 Planteamiento del problema	5
<b>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
2.1 Panorama energético del Perú	6
2.2 Biomasa	12
2.2.1 Introducción	12
2.2.2 Estructura química y composición	15
2.3 Palma aceitera africana	21
2.3.1 Introducción	21
2.3.2 Características botánicas	21
2.3.2.1 El sistema radicular	22
2.3.2.2 El tallo	23
2.3.2.3 Las hojas	23
2.3.2.4 Las inflorescencias masculina y femenina	24
2.3.2.5 El fruto y los racimos	25
2.3.3 Biomasa de la palma aceitera	27
2.3.4 Estimación de la biomasa de la palma aceitera en el Perú	30
2.4 Caña de azúcar	31
2.4.1 Introducción	31



2.4.2	Características botánicas	32
2.4.2.1	El sistema radicular	34
2.4.2.2	El tallo	35
2.4.2.3	Las hojas	36
2.4.2.4	La inflorescencia	37
2.4.2.5	Propagación	38
2.4.3	Biomasa de la caña de azúcar	39
2.4.4	Estimación de la biomasa de caña de azúcar en el Perú	44
2.5	Procesos de conversión de la biomasa	45
2.5.1	Procesos de conversión termoquímicos	46
2.5.1.1	Combustión	46
2.5.1.2	Gasificación	47
2.5.1.3	Pirólisis	47
2.5.1.4	Licuefacción	47
2.6	Pirólisis	49
2.6.1	Definición	49
2.6.2	Terminología	50
2.6.3	Marco histórico	50
2.6.4	Mecanismo de la pirólisis de la biomasa	51
2.6.4.1	Pirólisis de la celulosa	52
2.6.4.2	Pirólisis de la hemicelulosa	53
2.6.4.3	Pirólisis de la lignina	54
2.6.4.4	Reacciones que ocurren en el proceso de pirólisis	55
2.6.5	Procesos de transferencia de calor en la pirólisis	59
2.6.6	Tipos de pirólisis	61
2.6.6.1	Pirólisis convencional	61
2.6.6.2	Pirólisis rápida	62
2.6.6.3	Pirólisis ultrarrápida	63
2.6.7	Productos de la pirólisis de la biomasa	64
2.6.7.1	Gas	65
2.6.7.2	Carbón	65
2.6.7.3	Bio-petróleo	66

2.7	Reactores a escala de laboratorio para el estudio de la pirólisis	69
2.7.1	Introducción	69
2.7.2	Reactores por lotes (discontinuos)	70
2.7.2.1	Reactor por lotes convencional	70
2.7.2.2	Reactor de punto Curie	70
2.7.3	Reactores de flujo (continuos)	71
2.7.4	Revisión bibliográfica	72
CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS, VARIABLES Y OBJETIVOS		75
3.1	Hipótesis	75
3.2	Variables	75
3.3	Objetivos	75
3.4	Objetivos específicos	75
3.5	Matriz de consistencia	76
CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS		78
4.1	Caracterización de los materiales	78
4.1.1	Racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV)	81
4.1.2	Bagazo de caña de azúcar	82
4.1.3	Mezclas de RFV y Bagazo	83
4.2	Reactivos	84
4.3	Equipo experimental	85
4.3.1	Reactor	85
4.3.2	Sistema de calentamiento	86
4.3.3	Sistema de condensación	87
4.3.4	Sistema de acarreo de los gases de pirólisis	88
4.3.5	Tratamiento de gases generados	88
4.4	Equipos auxiliares	89
4.5	Métodos	90
4.5.1	Procedimiento experimental de la pirólisis	90
4.5.2	Evaluación de los parámetros de la pirólisis	94
4.5.2.1	Efecto de la presión de vacío	94
4.5.2.2	Efecto de la temperatura	94

4.5.2.3	Efecto de la velocidad de calentamiento	94
4.5.2.4	Efecto de la carga a pirolizar	95
4.6	Caracterización del bio-petróleo	95
4.6.1	Contenido de agua (ASTM D95)	96
4.6.2	Punto de fluidez (ASTM D97)	96
4.6.3	Poder calorífico (ASTM D240)	96
4.6.4	Viscosidad (ASTM D445)	97
4.6.5	Ceniza (ASTM D482)	97
4.6.6	Azufre (ASTM D4294)	97
4.6.7	Densidad (ASTM D5002)	98
4.6.8	pH (ASTM E70)	98
4.6.9	Contenido de sólidos	98
4.6.10	Análisis FTIR	99
4.7	Caracterización del carbón	100
4.7.1	Ceniza (ASTM E1755)	100
4.7.2	Contenido de agua (ASTM E1756)	100
4.7.3	Materia volátil (ASTM E872)	100
4.7.4	Carbono fijo (por diferencia)	101
4.7.5	Poder calorífico (ASTM D2015)	101
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		102
5.1	Introducción	102
5.2	Rendimientos de los productos de la pirólisis	102
5.2.1	Efecto de la presión de vacío	102
5.2.2	Efecto de la temperatura	104
5.2.3	Efecto de la velocidad de calentamiento	108
5.2.4	Efecto de la carga a pirolizar	112
5.3	Caracterización del Bio-petróleo	117
5.3.1	Propiedades físicas del Bio-petróleo	117
5.3.2	Propiedades químicas del Bio-petróleo	126
5.4	Caracterización del Carbón	131

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	137
6.1 Conclusiones respecto al rendimiento de los productos de la pirólisis	137
6.2 Conclusiones respecto a la caracterización del Bio-petróleo	138
6.3 Conclusiones respecto a la caracterización del Carbón	140
6.4 Conclusiones finales	142
CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES	144
7.1 Recomendaciones sobre el proceso experimental	144
7.2 Recomendaciones sobre la carga	145
7.3 Recomendaciones sobre los productos obtenidos	145
7.4 Recomendaciones generales	146
CAPÍTULO 8: FUENTES DE INFORMACIÓN	147
ANEXOS	166
A.- Preparación de muestras para análisis composicional: Método A	167
B.- Método: Cono sectorial de papel	178
C.- Características típicas del crudo Talara y Selva	182
D.- Datos experimentales	185

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura N°</b>	<b>Nombre</b>	<b>pg</b>
Figura 2.1:	Producción energía primaria (TJ)	6
Figura 2.2:	Producción energía primaria (1970-2009) (%)	7
Figura 2.3:	Participación de la energía fósil en la generación de energía primaria	8
Figura 2.4:	Consumo de energía (TJ)	9
Figura 2.5:	Variación en el consumo de energía a partir de hidrocarburos e importancia en el sector transporte	9
Figura 2.6:	Población, demanda y producción de energía per capita (1970-2009)	11
Figura 2.7:	Ciclo de la biomasa	14
Figura 2.8:	Ciclo natural de la vida	14
Figura 2.9:	Estructura química de la celulosa	16
Figura 2.10:	Representación esquemática de las unidades de azúcar de las hemicelulosas	18
Figura 2.11:	Estructura química del xilano	19
Figura 2.12:	Representación esquemática de las unidades básicas de la lignina	19
Figura 2.13:	Estructura química de la lignina	20
Figura 2.14:	Palma aceitera	22
Figura 2.15:	Inflorescencia masculina y femenina de la palma aceitera	24
Figura 2.16:	Fruto de la palma aceitera y sus partes constitutivas	25
Figura 2.17:	Fruto y racimo bien conformado de la palma aceitera	26
Figura 2.18:	Tipos de biomasa residual de la palma aceitera	28
Figura 2.19:	Tipos de biomasa residual de la palma aceitera	29
Figura 2.20:	Morfología de la caña de azúcar	33
Figura 2.21:	Sistema radicular de la caña de azúcar	34
Figura 2.22:	Tallo de la caña de azúcar	35
Figura 2.23:	Hoja de la caña de azúcar	37
Figura 2.24:	Inflorescencia de la caña de azúcar	38
Figura 2.25:	Hoja de la caña de azúcar	39

Figura 2.26:	Composición biomasa de la caña de azúcar	40
Figura 2.27:	Esquema del procesamiento de la caña de azúcar	42
Figura 2.28:	Producción de biomasa de caña de azúcar	44
Figura 2.29:	Procesos de conversión de la biomasa	46
Figura 2.30:	Procesos de conversión termoquímicos de la biomasa	48
Figura 2.31:	Representación esquemática de la pirólisis	49
Figura 2.32:	Productos de la pirólisis de las $\beta$ -O-ligninas	55
Figura 2.33:	Los productos primarios, secundarios y terciarios de la biomasa como resultado del aumento en la severidad de la pirólisis	57
Figura 2.34:	Productos de la pirólisis	64
Figura 4.1:	Diagrama de flujo de la caracterización de la biomasa	79
Figura 4.2:	Tratamiento de los RFV	82
Figura 4.3:	Tratamiento del Bagazo	83
Figura 4.4:	Mezclas para la copirólisis	83
Figura 4.5:	Esquema del reactor de pirólisis	83
Figura 4.6:	Reactor de pirólisis y accesorios	86
Figura 4.7:	Vistas del sistema de calentamiento	86
Figura 4.8:	Esquema del sistema de condensación de los gases de pirólisis	87
Figura 4.9:	Sistema de condensación de los gases de pirólisis	87
Figura 4.10:	Sistema de tratamiento de gases generados	88
Figura 4.11:	Balanzas Ohaus	89
Figura 4.12:	Espectrofotómetros de fluorescencia e IR	89
Figura 4.13:	Esquema del ensamble de los equipos para el experimento de pirólisis	91
Figura 4.14:	Ensamble de los equipos para el experimento de pirólisis	91
Figura 4.15:	Productos líquidos de la pirólisis	93
Figura 4.16:	Producto sólido (carbón) de la pirólisis	93
Figura 4.17:	Esquema del ensamblaje del portamuestra para el análisis FTIR	100
Figura 5.1:	Rendimientos de productos vs. presión de vacío	103

Figura 5.2:	Pirólisis de los RFV, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	105
Figura 5.3:	Pirólisis del Bagazo, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	106
Figura 5.4:	Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis de los RFV)	110
Figura 5.5:	Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis del bagazo)	111
Figura 5.6:	Copirólisis CO-1, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	113
Figura 5.7:	Copirólisis CO-2, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	114
Figura 5.8:	Copirólisis CO-3, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	115
Figura 5.9:	Contenido de agua vs. % Bagazo en la copirólisis RFV-Bagazo	123
Figura 5.10:	Variación de las propiedades físicas vs. % Bagazo en la copirólisis RFV-Bagazo	123
Figura 5.11:	Espectro FTIR del bio-petróleo de los RFV, bagazo y sus mezclas según la temperatura	126
Figura 5.12:	Espectro FTIR del bio-petróleo de los RFV, bagazo y sus mezclas según la temperatura	127
Figura 5.13:	Espectro FTIR del bio-petróleo de los RFV según la temperatura	128
Figura 5.14:	Espectro FTIR del bio-petróleo del bagazo según la temperatura	128
Figura 5.15:	Espectro FTIR del bio-petróleo de los CO-1 según la temperatura	129
Figura 5.16:	Espectro FTIR del bio-petróleo de los CO-2 según la temperatura	130
Figura 5.17:	Espectro FTIR del bio-petróleo de los CO-3 según la temperatura	130
Figura 5.18:	Poder calorífico superior de carbón vs composición mezclas	133

Figura 5.19:	Contenido de ceniza vs. temperatura de pirólisis	133
Figura 5.20:	Materia volátil vs. temperatura de pirólisis	134
Figura 5.21:	Carbono fijo vs. temperatura de pirólisis	134
Figura 5.22:	Contenido de ceniza vs. concentración de bagazo	135
Figura 5.23:	Materia volátil vs. concentración de bagazo	136
Figura 5.24:	Carbono fijo vs. concentración de bagazo	136
Figura B.1	Método del “Cono sectorial de papel”	180
Figura D1.1	Efecto de la presión de vacío: Velocidad de calentamiento	188
Figura D2.1	RFV: Velocidad de calentamiento	191
Figura D2.2	Bagazo: Velocidad de calentamiento	193
Figura D3.1	RFV: Efecto de la velocidad de calentamiento	197
Figura D3.2	Bagazo: Velocidad de calentamiento	198
Figura D4.1	CO-1: Velocidad de calentamiento	201
Figura D4.2	CO-2: Velocidad de calentamiento	203
Figura D4.3	CO-3: Velocidad de calentamiento	205
Figura D4.4	Efecto de la carga: Rendimientos vs. composición	206



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla N°</b>	<b>Nombre</b>	<b>pg</b>
Tabla 1.1:	Evolución poblacional y consumo de energía	1
Tabla 2.1:	Reservas, producción y consumo de hidrocarburos al 2010	10
Tabla 2.2:	Análisis químico y estructural de las frondosas y coníferas	16
Tabla 2.3:	Análisis próximo de la madera y corteza (% p/p)	16
Tabla 2.4:	Tipos de frutos de la palma aceitera por espesor del endocarpio	26
Tabla 2.5:	Composición de la biomasa residual	28
Tabla 2.6:	Composición química de la biomasa de palma aceitera	30
Tabla 2.7:	Análisis próximo y poder calorífico de la biomasa de palma aceitera	30
Tabla 2.8:	Análisis elemental de la biomasa de palma aceitera	30
Tabla 2.9:	Clasificación de la caña de azúcar	33
Tabla 2.10:	Composición química del bagazo caña de azúcar	43
Tabla 2.11:	Análisis próximo y poder calorífico del bagazo de caña de azúcar	43
Tabla 2.12:	Análisis elemental del bagazo de caña de azúcar	43
Tabla 2.13:	Poder calorífico de la biomasa de caña de azúcar	44
Tabla 2.14:	Reacciones de pirólisis a diferentes temperaturas	53
Tabla 2.15:	Reacciones exotérmicas de pirólisis de la celulosa	60
Tabla 2.16:	Tipos de pirólisis según las condiciones operativas	61
Tabla 2.17:	Distribución de productos según tipo de pirólisis	65
Tabla 2.18:	Análisis próximo y elemental del carbón (% p/p)	65
Tabla 2.19:	Propiedades típicas del bio-petróleo obtenido por pirólisis de madera	67
Tabla 2.20:	Propiedades del bio-petróleo comparadas a combustibles fósiles	68
Tabla 2.21:	Reactores a escala para la pirólisis de biomasa	73
Tabla 3.1:	Matriz de consistencia	77
Tabla 4.1:	Caracterización de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera	82

Tabla 4.2:	Caracterización del Bagazo de caña de azúcar	82
Tabla 4.3:	Caracterización de la muestra CO-1 (Mezcla de 50 % RFV y 50 % Bagazo)	84
Tabla 4.4:	Caracterización de la muestra CO-2 (Mezcla de 75 % RFV y 25 % Bagazo)	84
Tabla 4.5:	Caracterización de la muestra CO-3 (Mezcla de 25 % RFV y 75 % Bagazo)	84
Tabla 4.6:	Mezclas de RFV y Bagazo	95
Tabla 5.1:	Efecto de la presión de vacío en los rendimientos	102
Tabla 5.2:	Pirólisis de los RFV, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	105
Tabla 5.3:	Pirólisis del Bagazo, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	106
Tabla 5.4:	Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis RFV)	110
Tabla 5.5:	Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis bagazo)	111
Tabla 5.6:	Copirólisis CO-1, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	113
Tabla 5.7:	Copirólisis CO-2, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	114
Tabla 5.8:	Copirólisis CO-3, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos	115
Tabla 5.9:	Propiedades físicas del Bio-petróleo de la pirólisis de los RFV según la temperatura	117
Tabla 5.10:	Comparación de las propiedades del Bio-petróleo de RFV	118
Tabla 5.11:	Propiedades físicas del Bio-petróleo de la pirólisis del bagazo según la temperatura	119
Tabla 5.12:	Comparación de las propiedades del bio-petróleo de bagazo	120
Tabla 5.13:	Propiedades físicas del Bio-petróleo de la copirólisis CO-1 según la temperatura	121
Tabla 5.14:	Propiedades físicas del Bio-petróleo de la copirólisis CO-2 según la temperatura	122

Tabla 5.15:	Propiedades físicas del Bio-petróleo de la copirólisis CO-3 según la temperatura	122
Tabla 5.16:	Bio-petróleo versus el petróleo de procedencia peruana	125
Tabla 5.17:	Caracterización del carbón	132
Tabla 6.1:	Resumen de resultados de la pirólisis	137
Tabla B.1:	Desviaciones estándar de las muestras producidas a partir de una mezcla 60/40% de arena gruesa y fina (Khan, 1968)	181
Tabla C.1:	Caracterización de los crudos peruanos: Zona, Talara	183
Tabla C.2:	Caracterización de los crudos peruanos: Zona, Selva	184
Tabla D1.1:	RFV, resultados finales (Rendimientos en base así como es determinado)	187
Tabla D1.2:	RFV, resultados finales promediados (Rendimientos en base así como es determinado)	187
Tabla D1.3:	RFV, resultados finales (Rendimientos en base seca)	187
Tabla D2.1:	RFV, resultados finales (base así como es determinado)	190
Tabla D2.2:	RFV, resultados finales promediados (base así como es determinado)	190
Tabla D2.3:	Rendimientos de productos en base seca	190
Tabla D2.4:	Bagazo, resultados finales (Rendimientos en base así como es determinado)	192
Tabla D2.5:	Bagazo, resultados finales promediados (base así como es determinado)	192
Tabla D2.6:	Rendimientos de productos en base seca	192
Tabla D3.1:	RFV, resultados finales (Rendimientos base así como es determinado)	195
Tabla D3.2:	RFV, resultados promedios (Rendimientos base así como es determinado)	195
Tabla D3.3:	Rendimientos de productos en base seca	195
Tabla D3.4:	Bagazo, resultados finales (Rendimientos base así como es determinado)	196
Tabla D3.5:	Bagazo, resultados promedios (Rendimientos base así como es determinado)	196

Tabla D3.6:	Rendimientos de productos en base seca	196
Tabla D4.1:	CO-1, resultados finales (Rendimientos en base así como es determinado)	200
Tabla D4.2:	CO-1, resultados promedios (Rendimientos en base así como es determinado)	200
Tabla D4.3:	CO-1, rendimientos de productos en base seca	200
Tabla D4.4:	CO-2, resultados finales (Rendimientos en base así como es determinado)	202
Tabla D4.5:	CO-2, rendimientos de productos (base seca)	202
Tabla D4.6:	CO-3, resultados finales (Rendimientos en base así como es determinado)	204
Tabla D4.7:	CO-3, resultados promedios (Rendimientos en base así como es determinado)	204
Tabla D4.8:	CO-3, rendimientos de productos (base seca)	204

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

#### 1.1 Antecedentes

La población mundial ha aumentado a un ritmo vertiginoso, de 1650 millones en 1900 hasta aproximadamente 6870 millones en el 2010, y continua en crecimiento, para el 2030 se estima que habrá 8323 millones de personas [1]. En el siglo XX la humanidad consumió más de 875000 millones de barriles de petróleo y se espera que consuma más petróleo en el presente siglo. El consumo de energía corre parejo con el crecimiento poblacional, en la Tabla 1.1 se aprecia que de 1965 al 2010 la población se duplico y el consumo de energía se triplico, para el periodo 2010 a 2030 se espera que la población aumente un 21% y que el consumo de energía crezca en 37%. Del total de energía consumida entre 1965 y el 2010 el 40% procede de los hidrocarburos líquidos y para los próximos veinte años se espera que el 30% del consumo total de energía provenga del petróleo [2, 3].

Tabla 1.1: Evolución poblacional y consumo de energía

<b>Año</b>	<b>Población (MM) <sup>1</sup></b>	<b>Consumo de Energía (MM TOE) <sup>2</sup></b>
1965	3350	3766.9
2010	6870	12002.4
2030	8323	16432.0

<sup>1</sup> MM: Millones

<sup>2</sup> MM TOE: Millones de Toneladas de petróleo equivalente

Fuente: Población: U.S. Bureau; [www.census.gov](http://www.census.gov)

Consumo energía: Statistical Review of World Energy 2011

& BP Energy Outlook 2030; [www.bp.com](http://www.bp.com)

Por lo general, se acepta en todo el mundo que el cambio climático es actualmente el más acuciante problema ambiental global que enfrenta la humanidad. Los datos científicos indican que cientos de millones de personas podrían perder sus vidas si la temperatura media mundial aumenta en más de 2°C. Además, hasta un millón de especies de animales y plantas se encuentran actualmente en peligro de extinción [4].

El Cuarto Informe de Evaluación (AR4) que fue publicado el 17 de diciembre del 2007 por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) concluyó que el calentamiento observado durante los últimos 50 años se debe probablemente al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, metano y óxido nitroso [5]. De acuerdo con el AR4, el incremento global en la concentración de dióxido de carbono se debe principalmente a la utilización de combustibles fósiles, mientras que las de metano y óxido nitroso son a causa de las actividades de la agricultura [5]. Sin embargo, el dióxido de carbono ha sido identificado como el principal culpable debido a su enorme emisión y por lo tanto, la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía para la calefacción, la electricidad y el transporte de combustible ha sido identificado como la causa principal del calentamiento global.

Si consideramos los servicios energéticos (electricidad, calor y movilidad), tenemos que el calor es proporcionado en gran medida por el gas natural, carbón y leña. La electricidad se puede obtener a partir del carbón, el gas natural, la hidroelectricidad, la energía nuclear, solar, y geotérmica. Por lo tanto, tenemos una gran cantidad de fuentes, para generar electricidad y obtener calor; pero el 97% de las necesidades del transporte moderno (carga y pasajeros) son proporcionados por el petróleo. Somos totalmente dependientes del petróleo y sus derivados (gasolina y diésel) para la movilidad. La sociedad industrial, literalmente, se detiene sin combustibles líquidos [6]. Es por eso que los biocombustibles son una alternativa porque en general vienen a ser una sustitución a la gasolina o al diésel. Como se ha mencionado anteriormente el 40% del consumo de energía mundial es atribuible a los combustibles líquidos y de ese 40% el 97% se destina al transporte en todas sus formas.

Por lo tanto, con el fin de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y promover una mayor eficiencia energética, la sustitución de combustibles fósiles por energía renovable debe ser parte de la solución al cambio climático, siempre y cuando la energía renovable sea verdaderamente desarrollada de modo sustentable. Actualmente hay muchas fuentes de energías renovables como la solar, eólicas, geotérmicas y biomasa. Sin embargo como el

núcleo del problema ambiental es el transporte es necesario desarrollar alternativas de reemplazo a los combustibles líquidos. Es allí donde la obtención de líquidos —como el bio-petróleo— a partir de la biomasa puede ser una promisorio fuente alternativa de energías renovables.

Un mayor uso de la biomasa, una fuente limpia, renovable y neutral de CO<sub>2</sub> puede extender la vida útil de los recursos de combustibles fósiles y aliviar los problemas del calentamiento global. Otra de las ventajas de la utilización de la biomasa como fuente de energía es que se reduce la dependencia energética del exterior, se promueve la ingeniería local, el aumento en I+D, la disminución en el impacto de la producción y transformación de la electricidad, se aumenta el nivel de servicios a la población rural, y se crean mas empleos [7].

Países eminentemente agrícolas o con un gran potencial agro exportador están desarrollando estudios en el aprovechamiento de su biomasa con fines energéticos ya sea empleándolas directamente, gasificándolas o convirtiéndolas a líquidos.

Turquía es uno de los ocho países que proveen con el 85% de las necesidades de algodón mundiales, la producción de algodón esta orientada a la obtención de hilo y junto a ella se ha desarrollado una industria del aceite de la semilla del algodón la cual genera un residuo que es la torta de la semilla del algodón. Se ha estudiado el uso de esta torta como una carga prometedor para la producción de bio-petróleo a partir de la pirólisis rápida en lecho fijo, investigándose el efecto de la temperatura, velocidad de calentamiento y flujo de gas de acarreo en la distribución de productos y en su composición química [8].

En Grecia se han realizado estudios para aprovechar la biomasa (tallos) del algodón gasificándolos (750 a 950 °C) y pirolizándolos (400 a 760 °C) para producir hidrogeno y gas de síntesis, el objetivo era reducir las emisiones de dióxido de carbono provenientes de la quema de la biomasa del algodón y lograr cumplir la directiva de la comunidad europea de que el 20% de la energía consumida en un país provenga de fuentes renovables [9].

La palma africana y el girasol son cultivos extendidos por todo el planeta, los cuales generan una gran cantidad de biomasa que normalmente se quema en los campos generando dióxido de carbono, –un gas de efecto invernadero– que ingresa a la atmósfera. Demirbas realizó un estudio de las diferentes rutas de la conversión del aceite de palma y aceite de girasol hacia la producción de combustibles como el diésel 2 [10].

La palma africana (palma aceitera) es uno de los cultivos más extendidos en el sudeste asiático, siendo Malasia uno de los principales productores mundiales de aceite de palma. Al 2006 la producción de aceite de palma fue de 14.96 millones de toneladas y el total de residuos sólidos (truncos, hojas, racimos de fruta vacíos y cáscara de palma) generados por la industria fue de 3.96 millones de toneladas. En general se tiene que por cada 100 kg de aceite crudo de palma producido durante el proceso de molienda se obtiene 52 kg de fibra, 22 kg de cáscara y 85 kg de racimos de fruta vacío, normalmente la fibra y cáscara se emplean como combustible para los calderos [11]. Deris, et al. han realizado estudios para obtener bio-petróleo por pirólisis de los troncos de la palma africana estableciendo que se obtiene el 18.7% (p/p) de bio-petróleo respecto a la carga alimentada cuando la temperatura es de 600 °C y el tamaño de partícula es de 1 mm [12].

En Colombia se ha desarrollado un estudio a nivel de laboratorio sobre la pirólisis del cuesco (endocarpio) de la palma aceitera, Colombia es un importante productor de aceite crudo de palma y según sus estimados el cuesco de la palma aceitera representa el 14.3% en masa del total de la biomasa residual generada en el proceso de obtención del aceite. En esa investigación se han determinado los parámetros cinéticos de la reacción de pirólisis [13].

En Brasil se han realizado estudios para producir bio-petróleo por medio de la pirólisis rápida de bagazo de caña, césped, biomásas dispersas y residuos oleosos de la industria pesquera, esas investigaciones se llevaron a cabo a nivel de planta piloto en el Centro de Tecnología Copersucar (CTC) en un reactor de lecho fluidizado [14] y en un reactor tubular de flujo pistón del IPTB/FURB [15].



En la Universidad de Concepción, Chile se ha desarrollado un estudio de pirólisis rápida en lecho fluidizado en tres etapas, el reactor es capaz de procesar 23.2 kg/h de biomasa y producir 15.2 kg/h de bio-petróleo en una operación auto térmica [16]. Igualmente en la Universidad de Oriente, Cuba se han desarrollado estudios sobre la pirólisis del bagazo de caña de azúcar a escala de laboratorio hallando que la etapa crítica respecto a la distribución de productos es la referida al reactor de pirólisis, el cual debe ser optimizado para maximizar el rendimiento de productos líquidos [17].

## 1.2 Justificación

El presente trabajo busca evaluar si la biomasa de palma africana y de la caña de azúcar son cargas factibles para producir a partir de ellas bio-petróleo mediante la pirólisis rápida, porque buena parte de nuestra industria agrícola genera excedentes de biomasa que se queman o se dejan descomponer generando problemas ambientales que se irán incrementando a medida que crezca la industria agro exportadora.

## 1.3 Planteamiento del problema

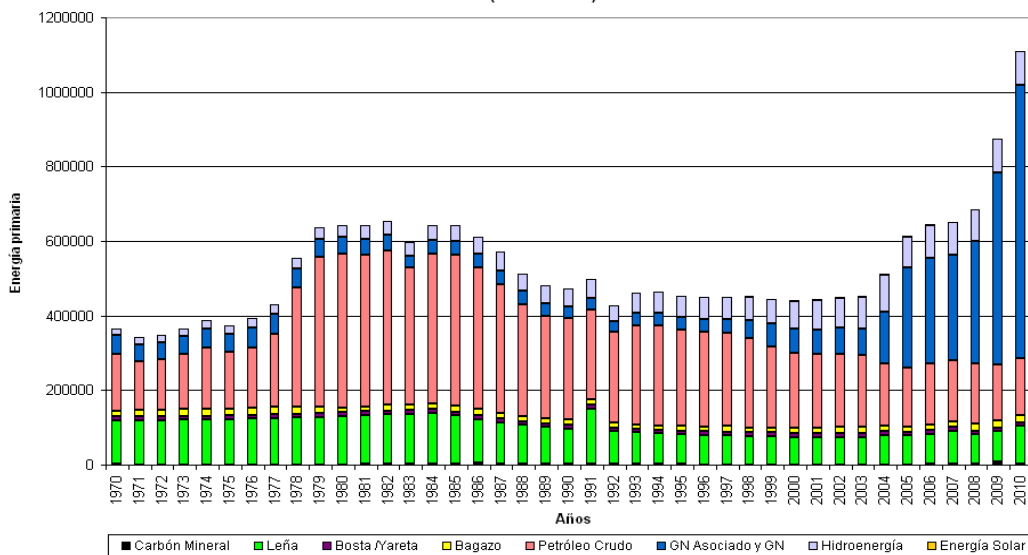
El presente trabajo plantea aprovechar la biomasa de la palma africana y de la caña de azúcar para la producción de bio-petróleo a través de la conversión termoquímica denominada pirólisis rápida, buscándose determinar: ¿Cuál será el rendimiento en la obtención de bio-petróleo por pirólisis rápida de la biomasa de palma africana y caña de azúcar?

## CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Panorama energético del Perú

En el Perú, por razones de orden político-administrativas, el suministro de energía comercial se desarrolló en forma inversamente proporcional a la disponibilidad de sus reservas probadas de energía. Se consumió mayoritariamente energía que proviene de fuentes de menores reservas (petróleo), o bien de fuentes externas (importación de petróleo crudo y/o diésel). A su vez, se sub-utiliza o desecha fuentes que reúnen proporción significativa del total de la energía primaria que se genera internamente, como es el caso de fuentes renovables de biomasa, eólica y solar/fotovoltaica [1]. Revisando los Balances Nacionales de Energía en el periodo 1970 a 2010 se han elaborado las siguientes figuras que muestran el comportamiento de la matriz energética peruana.

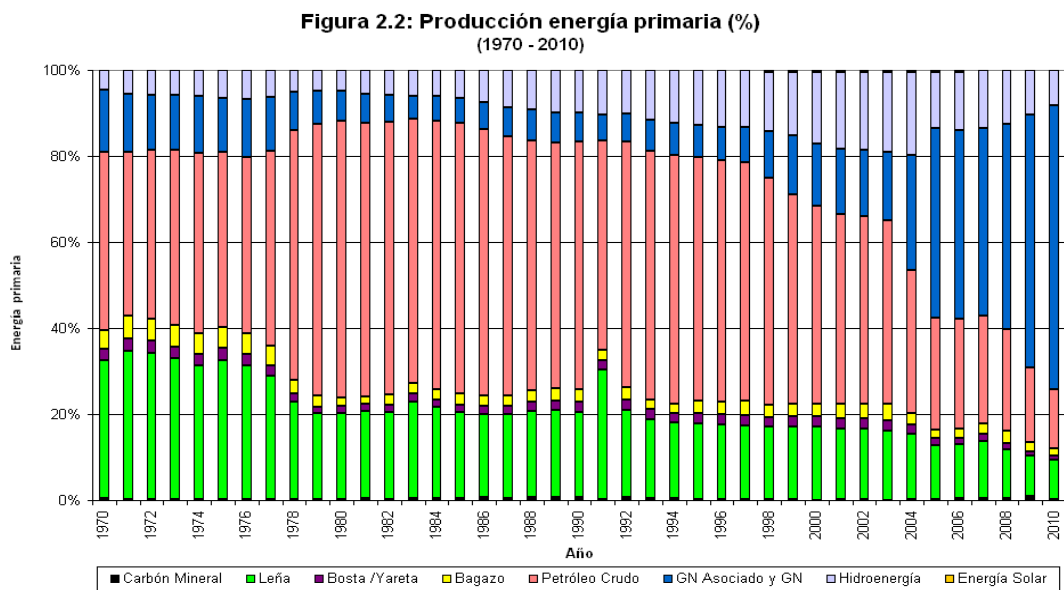
**Figura 2.1: Producción energía primaria (TJ)**  
(1970 - 2010)



Fuente: elaboración propia a partir de los Balances Nacionales de Energía-MINEM

En la Figura 2.1 se aprecia la evolución de la producción de la energía primaria de 17196 TJ en 1970 a 1109434 TJ en el 2010. La energía fósil —energía primaria debida al carbón y los hidrocarburos líquidos y gaseosos—

aumenta sostenidamente a través de los años, y la generación de energías renovables a partir de la biomasa —leña, bagazo, bosta/yareta, hidroenergía y energía solar tiende a disminuir. En la Figura 2.2 se muestran las variaciones porcentuales de cada fuente de generación de energía primaria, la predominancia de los hidrocarburos líquidos es notable desde 1970 con el 41.4% de la energía primaria producida hasta el 2003 con el 42.7%, en el periodo 2004 a 2010 se mantiene la predominancia de la energía fósil pero el gas natural viene a reemplazar de manera importante al hidrocarburo líquido. Esto solo refleja que se mantiene la definición de la matriz energética peruana que prioriza la generación de energía a partir de la energía fósil, relegando las energías renovables a un segundo plano.

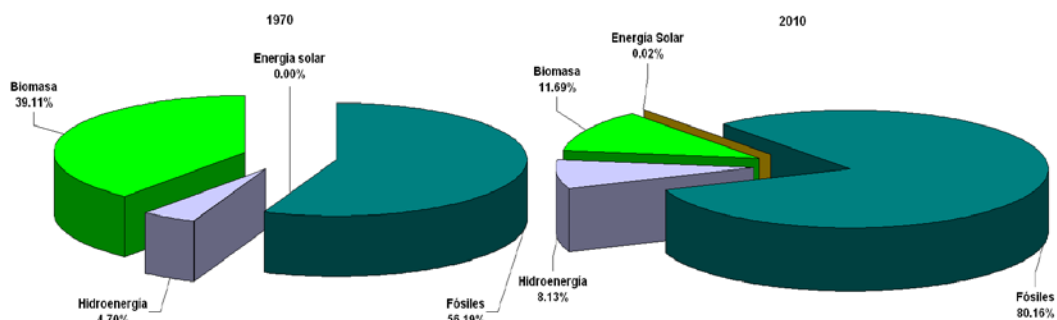


Fuente: elaboración propia a partir de los Balances Nacionales de Energía-MINEM

En el periodo de tiempo analizado el Perú ha modificado la estructura de su matriz energética en dos ocasiones, en 1977 ante la declinación de la producción de los campos petroleros de Talara se puso en marcha del Oleoducto Norperuano y se afianzo la dependencia hacia los hidrocarburos líquidos, como se aprecia en la Figura 2.2 la participación de los hidrocarburos líquidos paso de 41.1% a un máximo de 64.2%, y empezó a disminuir hasta 43.5% en el 2003. La segunda reestructuración tuvo lugar el 2004 con la entrada en producción de los campos gasíferos de Camisea. En ambas ocasiones la estructura fundamental

de la matriz energética no fue variada solo se realizó un cambio en la fuente de hidrocarburos, de líquidos a gas. Realmente como se puede ver en la Figura 2.3 la participación de la energía fósil en la generación de la energía primaria aumento de 56.19% a 80.16%, esto demuestra que nuestra matriz energética es profundamente dependiente de los hidrocarburos.

Figura 2.3: Participación de la energía fósil en la generación de energía primaria

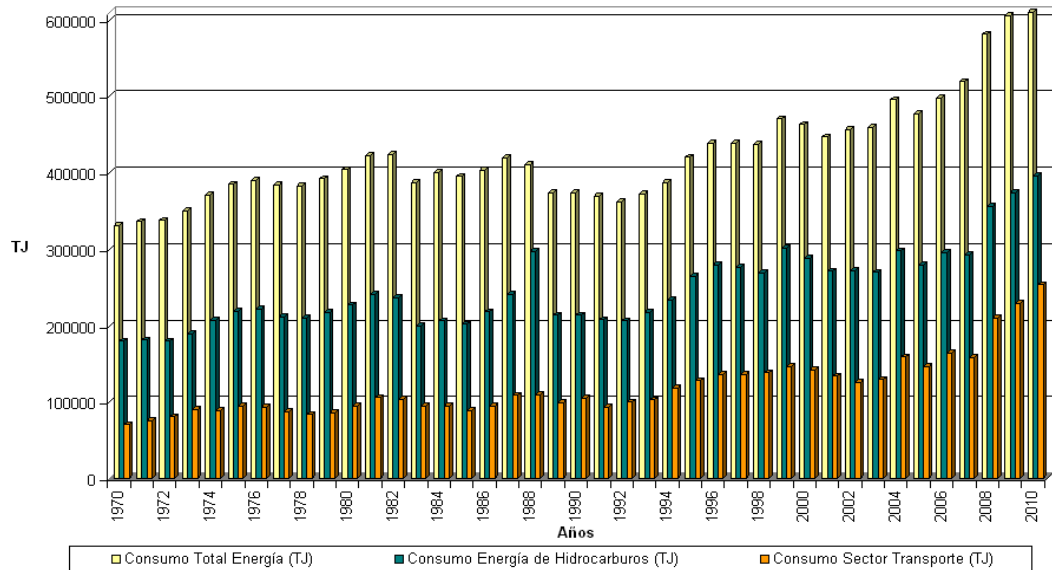


Fuente: elaboración propia a partir de los Balances Nacionales de Energía-MINEM

Desde el punto de vista del consumo de energía se aprecia en la Figura 2.4 que el consumo total de energía ha venido aumentando significativamente en los últimos diez años. En el año 2010 según el BNE [2] el consumo total de energía fue de 654115 TJ, de los cuales 395897 TJ se consumieron a partir de los hidrocarburos líquidos y gaseosos. Asimismo de esa energía consumida a partir de los hidrocarburos 253322 TJ fueron consumidos por el sector transporte.

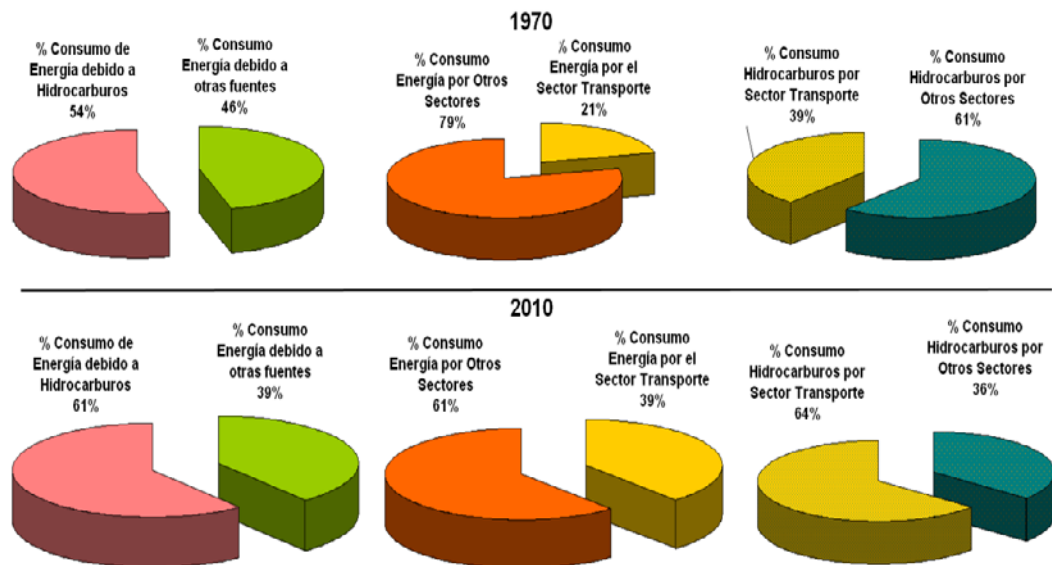
En la Figura 2.5 se realiza una comparación entre el año 1970 y 2010, en la primera columna se puede ver que la participación de los hidrocarburos en el consumo de energía aumenta de 54% a 61%, en la columna central vemos que el consumo de energía del sector transporte crece de 21% a 39% en el mismo periodo de tiempo; finalmente tenemos que el consumo de hidrocarburos por el sector transporte pasa de 39% a 64%. Ello evidencia que el servicio energético clave es el sector transporte y que la demanda de energía en ese sector no tiene visos de disminuir en el futuro cercano.

**Figura 2.4: Consumo de energía (TJ)**



Fuente: elaboración propia a partir de los Balances Nacionales de Energía-MINEM

**Figura 2.5: Variación en el consumo de energía a partir de hidrocarburos e importancia del sector transporte**



Fuente: elaboración propia a partir de los Balances Nacionales de Energía-MINEM

Establecida ya la importancia de los hidrocarburos en la matriz energética y siendo el sector transporte el mayor consumidor de los hidrocarburos líquidos analizaremos la situación actual de los mismos en el escenario peruano. Al año 2010 las reservas probadas de petróleo son de 1.2 MMBB, se producen 157

MBD y se consumen 184 MBD, a ese ritmo de consumo nuestras reservas nos alcanzan para 21.6 años [3]. Aunque el gas natural es un importante sustituto de petróleo en el sector industrial no lo es aun en el sector transporte ya que el transporte de carga y pasajeros en sus diferentes variantes (terrestre, aérea y marítima) se realizan empleando como combustible el Diésel-2, Turbo, Bunker y Gasolinas, mas aun la penetración del gas natural vehicular (GNV) es mayormente en la flota liviana (autos) y circunscrita a la ciudad de Lima. Si contabilizamos el aporte del gas natural debemos considerar que nuestras reservas al 2010 ascienden a  $0.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$  (0.4 TMC), la producción ascendió a  $7.2 \times 10^9 \text{ m}^3$  y se consumió  $5.4 \times 10^9 \text{ m}^3$ , la diferencia es debida a la exportación de LGN. A ese ritmo de consumo las reservas de gas natural nos alcanzarían para 48.8 años.

Tabla 2.1: Reservas, producción y consumo de hidrocarburos al 2010

Petróleo			Gas Natural		
Reservas (MMMB) <sup>1</sup>	Producción (MBD) <sup>2</sup>	Consumo (MBD)	Reservas (m <sup>3</sup> )	Producción (m <sup>3</sup> )	Consumo (m <sup>3</sup> )
1.2	157	184	$0.4 \times 10^{12}$	$7.2 \times 10^9$	$5.4 \times 10^9$

<sup>1</sup> MMMB: Miles de Millones de barriles

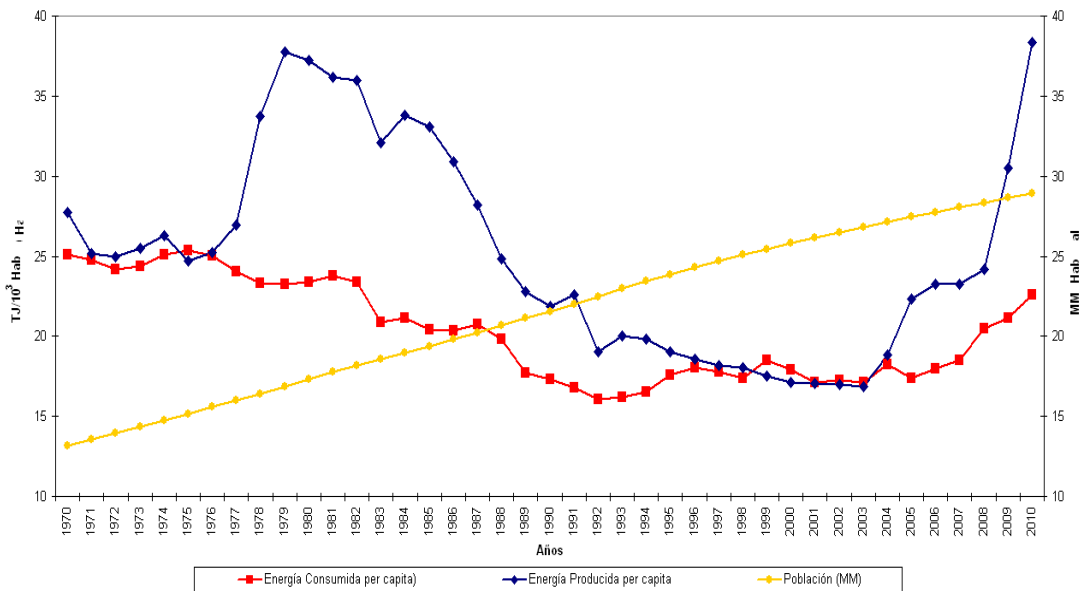
<sup>2</sup> MBD: Miles de barriles

Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2011, [www.bp.com](http://www.bp.com)

Pero es necesario considerar que la demanda de energía depende no solo del crecimiento industrial sino también del crecimiento poblacional y que el crecimiento económico trae aparejado el mayor uso de energía. A nivel de Sudamérica, en el año 2010, Perú tuvo un consumo energético per capita de  $22.6 \text{ TJ}/10^3$  Habitantes ocupando el penúltimo lugar ligeramente por delante de Bolivia con un consumo per capita de  $20 \text{ TJ}/10^3$  Habitantes y muy lejos de Venezuela con un consumo de energía per capita de  $70 \text{ TJ}/10^3$  Habitantes [2]. Actualmente la población peruana es del orden de 28.95 millones de habitantes y se espera que para el 2030 crezca a 34.44 millones, lo que implicaría que el consumo de energía crezca 18.97% respecto al consumo del año 2010. Este aumento en la demanda es conservador pues asume que la intensidad en el uso de la energía se mantendrá constante, lo cual no es real pues lo mas probable es que el consumo de energía per capita aumente, si observamos la Figura 2.6 vemos que ya en 1975 el consumo de energía per capita peruano era de 25.38

TJ//10<sup>3</sup> Habitantes. De acuerdo a lo expuesto anteriormente eso llevaría —asumiendo que la demanda no solo aumenta por presión poblacional— al agotamiento de nuestras reservas de hidrocarburos líquidos en un plazo de tiempo menor al de los 21.6 años estimados y luego pasaríamos a depender del petróleo importado para la producción de los combustibles, con la consiguiente volatilidad en los precios que ello traería. El reemplazo por gas natural sería una solución parcial pues no todo el sector transporte puede emplearlo.

Figura 2.6: Población, demanda y producción de energía per capita (1970 - 2010)



Fuente: elaboración propia a partir de los Balances Nacionales de Energía-MINEM

Es imperativo bajo este panorama que el país cambie su matriz energética hacia las energías renovables, de acuerdo a los datos mostrados se tiene entre 20 a 50 años para lograr ese cambio y si consideramos que a Brasil le tomo casi treinta años reconvertir su matriz energética del petróleo hacia el etanol podríamos afirmar que se esta aun a tiempo de lograrlo. Pero no es suficiente con cambiar a energías renovables sino que el cambio debe ser específico y apuntar a sustituir o complementar a los combustibles requeridos por el sector transporte y para ello la única fuente de energía renovable a la vista es la conversión de biomasa en biocombustibles.

## 2.2 Biomasa

### 2.2.1 Introducción

De acuerdo al diccionario inglés Oxford, fue en 1934 que el término "biomasa" apareció por primera vez en la literatura científica en el artículo *Seasonal Changes in Biomass of Calanus finmarchicus in the Plymouth Area in 1930*. La palabra fue creada por el científico ruso B. G. Bogorov y publicada en el *Journal of Marine Biology Association*.

El término biomasa se refiere, en última instancia a toda la materia orgánica que pueda derivar directa o indirectamente de la fotosíntesis de las plantas. Este concepto comprende tanto a los productos de origen vegetal como a los de origen animal, incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. La biomasa acumulada por las plantas en las épocas geológicas pasadas dio origen a los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) que se emplean en el transporte y la industria [4, 5, 6].

Todas las plantas verdes capturan la energía solar mediante el proceso de la fotosíntesis para construir moléculas simples de carbono ( $C_3$ ) a partir del  $CO_2$  y  $H_2O$ , el primero es absorbido de la atmósfera por las hojas y el segundo del suelo por las raíces. La fotosíntesis está limitada por la baja concentración de  $CO_2$  en la atmósfera. Para atrapar el  $CO_2$ , un grupo de plantas, en su mayoría pastos tropicales, han desarrollado un mecanismo que utiliza compuestos de  $C_4$  para concentrar el  $CO_2$  en los sitios de fijación fotosintética. Bajo condiciones de calor adecuadas, las plantas  $C_4$  comúnmente presentan la mayor tasa de crecimiento que las plantas  $C_3$  que son más comunes. En ambos tipos de plantas, los azúcares ( $C_{12}$ ) principalmente sacarosa (= glucosa + fructosa) son trasladados de las hojas para servir de energía y sumados a los compuestos inorgánicos absorbidos por las raíces del suelo, forman la estructura de las plantas [6].

Sin embargo el crecimiento de las plantas es más que la fotosíntesis. Se requiere la formación de órganos vegetativos y reproductivos que aumentan de



tamaño y masa por la acumulación y la transformación de los productos fotosintéticos. En cultivos anuales, la acumulación de biomasa depende en gran medida de llenar los tejidos vegetativos de almacenamiento (tubérculos, tallos y raíces) y los órganos reproductivos (semillas y frutos). En las plantas perennes, el engrosamiento secundario de los tallos (madera) ofrece lugares adicionales para la acumulación de biomasa. El crecimiento de las plantas es, por tanto, una expresión física y química de captura y de transformación de la energía solar.

La mayor parte de la energía fijada por las plantas se mantiene en compuestos estructurales (celulosa, hemicelulosa etc.) que son relativamente inertes desde el punto de vista químico. Otras clases de compuestos (azúcares, almidones, proteínas, grasas/aceites) son parte del metabolismo o almacenamiento. La energía para la construcción de estos compuestos es proporcionada por la degradación química de los azúcares, liberando  $\text{CO}_2$  en el proceso. Entonces, la energía retenida por las plantas es menor que la fijada por la fotosíntesis. La biomasa acumulada tampoco es proporcional porque las proporciones de las principales especies químicas varían en densidad de energía entre especies y etapas de crecimiento.

La energía contenida en las plantas se puede recuperar mediante diversos procesos, de los cuales el más simple es la combustión (Figura 2.7). Durante la combustión, la biomasa libera su energía en forma de calor, y el carbono se transforma en  $\text{CO}_2$ , retornando a la atmósfera el  $\text{CO}_2$  absorbido por la planta durante su crecimiento. Por lo tanto, el  $\text{CO}_2$  liberado en la combustión no contribuye al efecto invernadero, ya que el ciclo de crecimiento y la combustión es auto-sostenible. En el transcurso del ciclo natural de la vida, la biomasa muere y se descompone en moléculas liberando su calor elemental (Figura 2.8). Por lo tanto, la liberación de energía mediante la conversión de la biomasa reproduce la descomposición natural, pero a una mayor velocidad. A partir de la conversión de la biomasa se recicla el carbono y no se emite  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, a diferencia de los combustibles fósiles. De todas las formas de energía renovable, la biomasa es la única que almacena con eficacia la energía solar. Por otra parte, es la única fuente renovable de carbono que puede ser utilizada en la fabricación de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos [7].

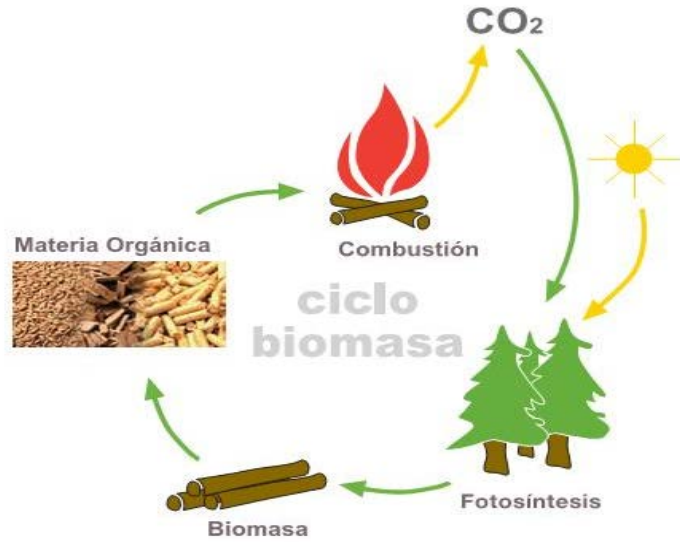


Figura 2.7: Ciclo de la biomasa

Fuente: <http://quimica-ingenieriaenergia.wikispaces.com/BIOMASA>

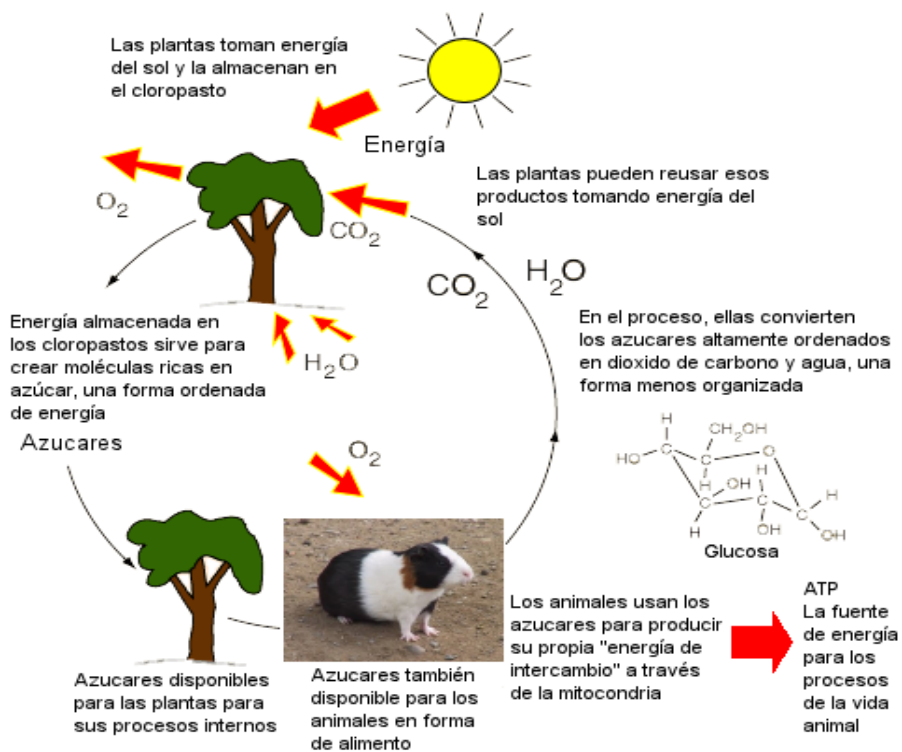


Figura 2.8: Ciclo natural de la vida

Fuente: adaptado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/biology/energyc.html#c1>

Las fuentes de biomasa para la obtención de energía pueden clasificarse de diferentes maneras, por ejemplo, según su origen [4]:

- La biomasa natural: producida espontáneamente en las tierras no cultivadas y que el hombre ha utilizado tradicionalmente para satisfacer sus necesidades calóricas. El mejor ejemplo es la leña.
- La biomasa residual: producida en las explotaciones agrícolas, forestales y ganaderas, así como los residuos orgánicos de origen industrial y urbano.
- Los cultivos energéticos, producidos con la finalidad de disponer de biomasa transformable en biocombustibles líquidos y sólidos.

O también pueden clasificarse según su forma de uso [4]:

- Biocombustibles sólidos: por ejemplo la paja, leña, astillas, briquetas y pellets, el carbón vegetal.
- Biocombustibles líquidos: alcoholes, aceites vegetales y ésteres derivados de ellos (biodiésel), aceites de pirólisis, biohidrocarburos.
- Biocombustibles gaseosos: gas de gasógeno, biogás, hidrógeno.

## 2.2.2 Estructura química y composición

La estructura básica de toda la biomasa leñosa la forman tres polímeros básicos: celulosa  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , hemicelulosas como xilano  $(C_5H_8O_4)_m$  y lignina  $(C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7})_n$  presentes en el tronco, el follaje y la corteza. La proporción de estos compuestos varía entre las especies, y hay diferencias entre frondosas y coníferas. Las maderas duras (o bosques caducifolios) tienen una mayor proporción de celulosa, hemicelulosa, y extraíbles que las maderas blandas, pero las maderas blandas, tienen una mayor proporción de lignina. En general, las maderas duras contienen cerca del 43% de celulosa, 35% de hemicelulosa y 22% de lignina, mientras que las maderas blandas contienen cerca del 43% de celulosa, 28% de hemicelulosa y 29% de lignina (sobre una base libre de extraíbles), en la Tabla 2.2 se muestra el análisis químico y estructural de las frondosas y coníferas [8].

Al estar la biomasa compuesta principalmente de hidratos de carbono, los bloques de construcción son los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno y el nitrógeno. Un análisis elemental típico de la madera seca muestra rendimientos de carbono de (52%), hidrógeno (6,3%), oxígeno (40,5%) y nitrógeno (0,4%). El análisis próximo de la madera se muestra en la Tabla 2.3 [8]:

Tabla 2.2: Análisis químico y estructural de las frondosas y coníferas

Tipo	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Volátiles	Ceniza	C	H	O	N
Coníferas	43.1	27.7	29.2	70.3	0.5	51.9	6.1	40.9	0.3
Frondosas	43.0	35.3	21.7	71.9	0.4	49.5	6.2	41.2	0.4

Fuente: [8]

Tabla 2.3 Análisis próximo de la madera y corteza (% p/p)

Tipo	Materia volátil	Carbono fijo	Cenizas
Madera	80.0	19.4	0.65
Corteza	74.7	24.0	1.30

Fuente: [8]

La celulosa, es un componente abundante en las plantas y la madera, y esta presente en varias formas y una gran parte proviene de los desechos domésticos e industriales. Las fibras de celulosa proporcionan resistencia a la madera y comprenden entre el 40-50 % (p/p) de la madera seca. Algunos de los materiales lignocelulósicos pueden tener más celulosa que madera. La celulosa es un notable polímero orgánico puro, compuesto únicamente por las unidades de anhidroglucosa que se mantienen unidos en una molécula gigante de cadena recta. La celulosa es un compuesto homopolisacárido  $\beta$ -D-glucopiranosas unidas por enlaces (1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicos (Figura 2.9).

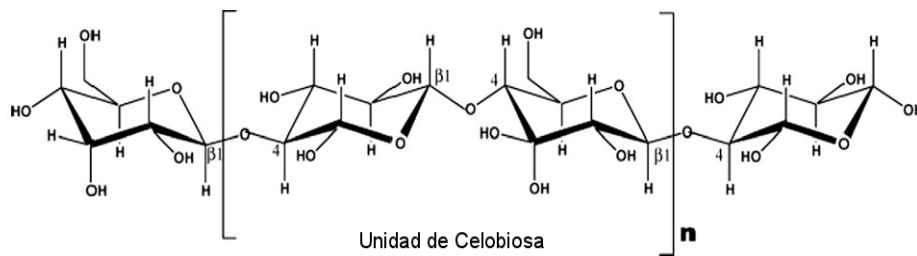


Figura 2.9: Estructura química de la celulosa

Fuente: [9]

La unidad básica de repetición del polímero de celulosa se compone de dos unidades de glucosa anhídrido, llamada unidad de celobiosa. Este arreglo polimérico le da a la celulosa una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos oxidrilo de las distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables a la mayoría de los solventes y con baja tendencia a la hidrólisis acida y enzimática [8].

La hemicelulosa es el segundo componente químico principal de la biomasa leñosa, a la que también se conoce como poliosa. La hemicelulosa en general representa un 25-35% de la masa de madera seca, siendo el 28% en las coníferas y el 35% en las frondosas (madera dura). La hemicelulosa es una mezcla de varios monosacáridos polimerizados como la glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, 4-O-metil-ácido glucurónico y residuos de ácido galacturónico. Hemicelulosas como (arabinoglicuronoxilano y galactoglucomananos) están presentes en la composición de las gomas vegetales, y en cadenas de moléculas mucho más corta que la celulosa. La hemicelulosa, esta presente en los bosques de hoja caduca (frondosa), principalmente como pentosanos y en bosques de coníferas casi en su totalidad como hexosanos, sufre una descomposición térmica muy fácilmente. Las hemicelulosas se derivan principalmente de las cadenas de azúcares llamadas pentosas, y actúan como el material de cementación para mantener unidas las micelas de la celulosa y la fibra. Las fórmulas químicas de los azúcares que componen las hemicelulosas se muestran en la Figura 2.10. La hemicelulosa presenta menor peso molecular que la celulosa. El número de monosacáridos es de aproximadamente 150, mientras que en la celulosa varía entre 5000-10000. El mas abundante es el xilano (Figura 2.11), él cual existe en coníferas y frondosas hasta un 10% y 30% en base seca de cada especie respectivamente [8].

La lignina es un polímero aromático sintetizado a partir de precursores fenilpropanoides. Las unidades químicas básicas fenilpropano de la lignina (principalmente siringilo, guayacilo y p-hidroxi-fenol) como se muestra en la Figura 2.12 se unen entre sí por un conjunto de vínculos para formar una matriz

muy compleja. Esta matriz comprende una variedad de grupos funcionales, tales como oxhidrilo, metoxilo y carbonilo, que imparten una alta polaridad a la macromolécula de lignina (Figura 2.13). La lignina de las coníferas y frondosas pertenece a la primera y segunda categoría, respectivamente. Las coníferas suelen contener más lignina que las frondosas. El contenido de lignina, en base seca, tanto en coníferas y frondosas en general, varía entre 20% a 40% (p/p) y del 10% al 40% (p/p) en las diferentes especies herbáceas, como el bagazo, mazorcas de maíz, cáscaras de maní, cáscara de arroz y paja [8].

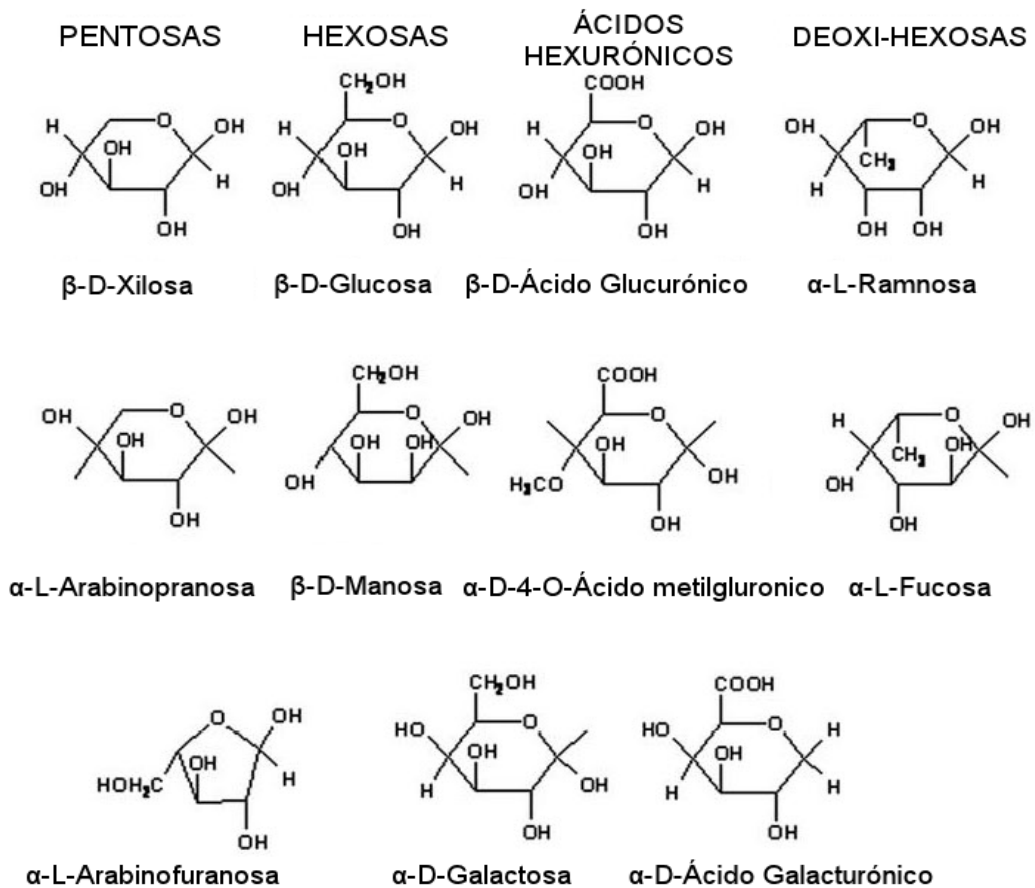


Figura 2.10: Representación esquemática de las unidades de azúcar de las hemicelulosas

Fuente: Adaptado de [9]

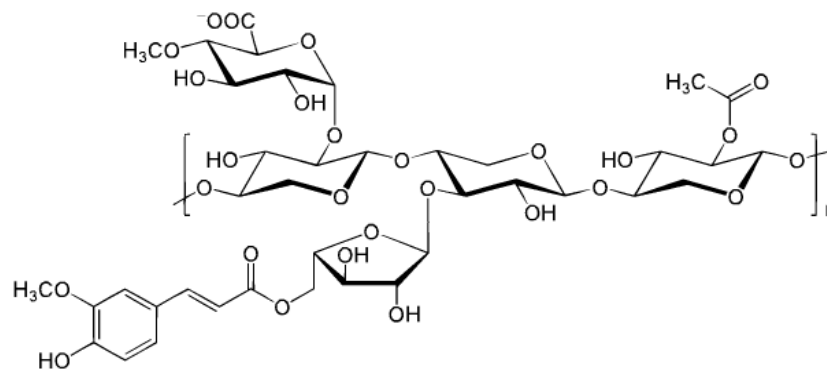


Figura 2.11: Estructura química del xilano

Fuente: <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylan> y [9]

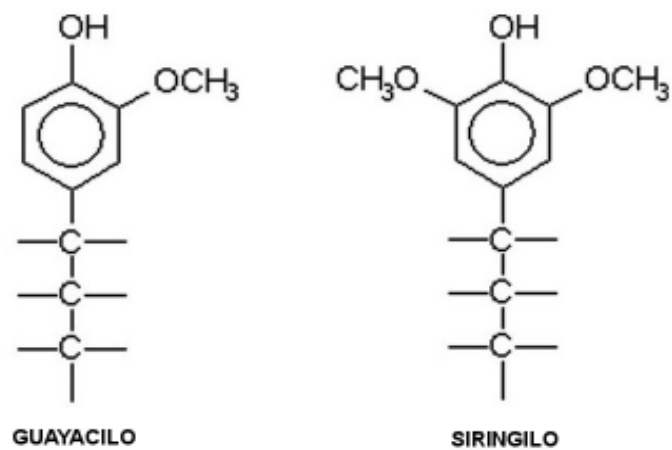


Figura 2.12: Representación esquemática de las unidades básicas de la lignina

Fuente: Adaptado de [9]

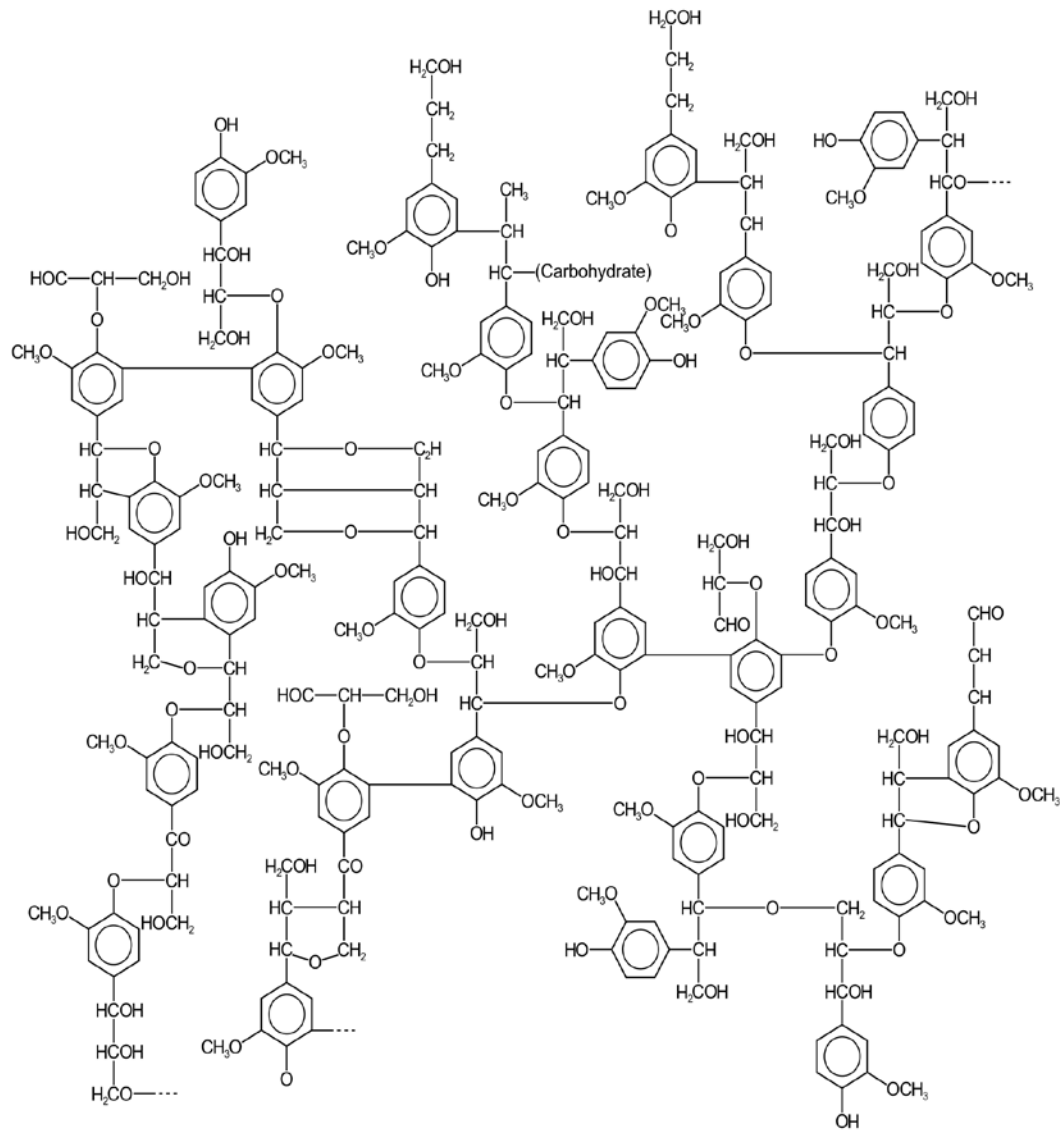


Figura 2.13: Estructura química de la lignina

Fuente: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin> y [9]



## 2.3 Palma aceitera africana

### 2.3.1 Introducción

La palma aceitera africana o palma aceitera es originaria de los bosques tropicales lluviosos de África Occidental y Central y se encuentra hasta en territorios ubicados entre los 15° de latitud norte y sur. Actualmente está plantada en todas las áreas tropicales del mundo. En comparación con otras especies oleaginosas, la palma aceitera tiene un rendimiento por hectárea varias veces superior; así, para producir lo que rinde una hectárea de palma, se necesita sembrar 10 Ha. de soya, ó 9 Ha. de girasol ó 15 Ha. de maní. Es por ello que se ha convertido en uno de los cultivos industriales más importantes, especialmente en determinados países del sudeste asiático como Malasia, Indonesia y Tailandia. El interés por la palma aceitera en el Perú se remonta al año 1965, cuando a solicitud del gobierno, llega a nuestro país una Misión Técnica del Instituto de Investigaciones para los Aceites y Oleaginosas, de Francia (IRHO), esta Misión Técnica, estableció que existen grandes sectores de la amazonía peruana que reúnen las condiciones agro-climáticas adecuadas para el desarrollo de la palma aceitera [5, 10,11, 12].

### 2.3.2 Características botánicas

El nombre botánico de la palma aceitera es *Elaeis guineensis*, Jacq., se deriva del griego *elaion* (aceite); el nombre *guineensis* se refiere a su origen en la costa ecuatorial de Guinea [5].

La palma aceitera es una planta monocotiledónea, del orden *Palmales*, familia *Palmáceas* género *Elaeis*. Es monoica, es decir, que en una misma planta se producen las inflorescencias masculinas y femeninas. La apariencia es la de un árbol esbelto, cuyo tallo llega a los 25 m. de altura y está coronado por hojas largas y arqueadas (Figura 2.14).

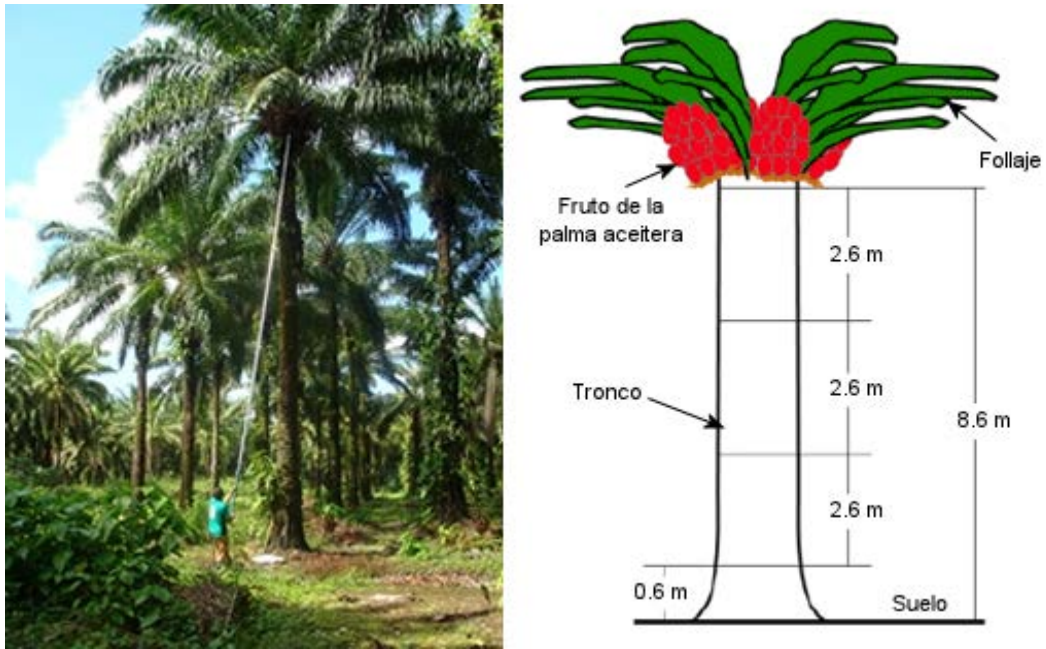


Figura 2.14: Palma aceitera

Fuente: elaboración propia a partir de [13]

### 2.3.2.1 El sistema radicular

En el género *Elaeis*, como es el caso de las monocotiledóneas, el sistema radicular es de forma fasciculada -crece formando haces- con gran desarrollo de raíces primarias que parten del bulbo de la base del tallo en forma radial, en un ángulo de  $45^\circ$  respecto a la vertical, profundizando hasta unos 50 cm. en el suelo, su longitud varía desde 1 metro hasta más de 15 y por su consistencia y disposición aseguran el anclaje de la planta. Las raíces primarias casi no tienen capacidad de absorción [12].

Las raíces secundarias, de menor diámetro, son algo más absorbentes en la porción próxima a su inserción en las primarias y su función principal es la de servir de base a las raíces terciarias (10 cm de longitud) y éstas a su vez, a las cuaternarias (no más de 5 mm). Estos dos últimos tipos de raíces son los que conforman la cabellera de absorción de agua y nutrientes para la planta. Las raíces secundarias tienen la particularidad de crecer en su mayoría hacia arriba, con su carga de terciarias y cuaternarias, buscando el nivel próximo a la superficie del suelo, de donde la planta obtiene nutrientes. Este conocimiento es importante para la aplicación de los fertilizantes [12].

### 2.3.2.2 El tallo

El tallo o tronco de la palma aceitera se desarrolla en tres a cuatro años, una vez que ha tenido lugar la mayor parte del crecimiento horizontal del sistema radicular. Luego de sembrada la palma en campo definitivo se inicia la formación de un órgano voluminoso en la base del tallo que es el bulbo, que origina el ensanchamiento en la base del tronco y sirve de asiento a la columna del tallo. Al otro extremo del bulbo, en el ápice del tallo se encuentra la yema vegetativa o meristemo apical, que es el punto de crecimiento del tallo, de forma cónica enclavada en la corona de la palma, protegido por el tejido tierno de las hojas jóvenes que emergen de él en número de 45 a 50. Las bases de inserción de los pecíolos que permanecen vivos por largo tiempo, forman gruesas escamas que dan al árbol su aspecto característico; al morir éstas, caen, dejando al tallo desnudo con un color oscuro, liso y adelgazado, cosa que puede apreciarse en plantas muy viejas [12].

### 2.3.2.3 Las hojas

En una planta adulta, el tallo está coronado por un penacho de hojas con una longitud entre 5 y 8 metros y un peso de 5 a 8 kilos cada una. Aparenta ser una hoja compuesta, aunque en realidad es una hoja pinnada, (con folíolos dispuestos como pluma, a cada lado del pecíolo) y consta de dos partes: el raquis y el pecíolo. A uno y otro lado del raquis existen de 100 a 160 pares de folíolos dispuestos en diferentes planos, correspondiendo el tercio central de la hoja a los más largos (1.20 m.). Esta irregular disposición de los folíolos marca una de las características distintivas de la especie *Elaeis guineensis* [12].

El pecíolo muy sólido en su base y provisto de espinas en los bordes, las que se transforman en folíolos rudimentarios en la medida en que se alejan del tallo, presenta una sección transversal asimétrica, con tendencia triangular o de letra "D" y en tanto se proyecta hacia el raquis se va adelgazando, manteniendo siempre muy sólida la nervadura central. El desarrollo de una hoja, desde su estadio rudimentario en la yema vegetativa del que sale en 24 meses a un escaso crecimiento, le sigue una siguiente etapa que es de rápido crecimiento,

en que de pocos centímetros la hoja pasará en 5 meses a una longitud de 5 a 6 metros que es conocida como flecha, que lleva dentro de sí al raquis y los folíolos en estrecha envoltura. En una tercera y final etapa, tiene lugar la apertura definitiva de la hoja adulta [12].

#### 2.3.2.4 Las inflorescencias masculina y femenina

Habíamos mencionado ya que la palma aceitera es una planta monoica, añadiremos que las flores se presentan en espigas aglomeradas en un gran espádice (espata que protege a una inflorescencia de flores unisexuales) que se desarrolla en la axila de la hoja. Esta inflorescencia puede ser masculina o femenina.

La inflorescencia masculina (Figura 2.15) está formada por un eje central, del que salen ramillas o espigas llamadas dedos, cilíndricos y largos, con un total de 500 a 1500 flores estaminadas, (con estambres, por ser masculinas), que se asientan directamente en el raquis de la espiga, dispuestas en espiral. Las anteras producen abundante polen con un característico olor a anís.



Figura 2.15: Inflorescencia masculina y femenina de la palma aceitera

Fuente: Adaptado de [12]

La inflorescencia femenina (Figura 2.15) es un racimo globoso, de apariencia más maciza que la masculina, sostenido por un pedúnculo fibroso y grueso, lleva al centro un raquis esférico en el que se insertan numerosas ramillas o espigas, cada una con 6 a 12 flores. La flor femenina presenta un

ovario esférico que es tricarpelar (o sea con tres cavidades), conteniendo un óvulo cada una, dicho ovario esta coronado por un estigma trífido cuyas caras vueltas hacia fuera están cubiertas por papilas receptoras del polen.

En la palma aceitera las flores masculinas y femeninas, no obstante estar en una misma planta, van colocadas en inflorescencias diferentes. A esta diferencia en espacio, se suma una diferencia en tiempo, ya que el polen está formado y dispuesto en tanto que el estigma no está apto para recibirlo porque no ha llegado a su perfección.

### 2.3.2.5 El fruto y los racimos

Sólo uno de los óvulos es fecundado, los otros tienden a desaparecer, el ovario al comienzo tiene un crecimiento rápido, para más adelante terminar su crecimiento y constituirse en una drupa que consta de un exocarpio o cáscara, del mesocarpio o pulpa que es de donde se obtiene el aceite e interiormente de un endocarpio, que junto con la almendra constituyen la semilla.



Figura 2.16: Fruto de la palma aceitera y sus partes constitutivas

Fuente: Adaptado de [12]

De acuerdo a las propiedades del fruto, según el espesor del endocarpio, se sugiere una clasificación de la palma de aceite en tres tipos: Dura, Tenera y Pisífera, que se describen en la Tabla 2.4 [5].

Tabla 2.4: Tipos de frutos de la palma aceitera por espesor del endocarpio

Tipo	Espesor del Endocarpio (mm)	Fracción de la masa total (%)		
		Pulpa	Endocarpio	Almendra
Dura-	2-8	35-55	25-55	7-20
macrocaraya	6-8	30-40	40-60	10-15
deli	2-5	60-65	30-32	8
Tenera	0.5-3	60-95	1-32	3-15
Pisífera	(sin)	100	0	mínimo

Fuente: [5]

El fruto ya desarrollado adopta varias formas según su posición en el racimo y su coloración exterior varía de negro a rojo, es del tamaño de una ciruela grande y crece en racimos de buen tamaño. Los racimos pesan generalmente entre 10 a 40 kilos, pero un racimo bien constituido sobrepasa los 25 kilos y contiene gran cantidad de frutos de buena conformación (Figura 2.17) [10,12].



Figura 2.17: Fruto y racimo bien conformado de la palma aceitera

Fuente: Adaptado de [12, 14]

### 2.3.3 Biomasa de la palma aceitera

El aceite de palma es el segundo cultivo más comercializado de aceite vegetal en el mundo, después de la soja, más del 90% de las exportaciones mundiales de aceite de palma se producen en Malasia e Indonesia. La palma aceitera es el cultivo con más alto rendimiento entre los cultivos de aceite, produciendo en promedio alrededor de 5.4 toneladas de aceite/ha/año, aproximadamente 10 veces la producción de aceite de soja [15].

En las plantaciones de palma aceitera, los árboles empiezan a producir a partir del cuarto año de plantados, tienen un ciclo de vida económico de 20 a 25 años, a partir de esa edad la curva de productividad disminuye debido a la altura que alcanza la palmera, incrementando los costos relacionados con la cosecha. Por ello son cortados y luego se procede a la replantación [16, 17].

El procesamiento de los frutos de la palma de aceite se lleva a cabo en la planta de beneficio o planta extractora. Ahí se desarrolla el proceso de extracción del aceite crudo de palma y de las almendras (palmiste). Este es un proceso simple que consiste en esterilizar los frutos, desgranarlos del racimo, macerarlos, extraer el aceite de la pulpa, clarificarlo y recuperar las almendras del bagazo resultante. El aceite se extrae tanto de la pulpa de la fruta, que se usa en la fabricación del aceite comestible, y la almendra, que se utiliza principalmente para la fabricación de jabón [10, 11].

La palma aceitera es un prolífico productor de biomasa. El aceite constituye sólo el 10% de la producción de palma, el resto es biomasa. Una hectárea de palma aceitera puede producir entre 50 a 70 TM de biomasa residual. Los tipos de biomasa producida por la industria de la palma aceitera incluyen: racimos de frutos vacíos (RFV), fibras, cáscara, cáscaras húmedas, almendras de palma, follaje y troncos (Figura 2.18). El peso en base seca de la biomasa residual disponible cada año, como se ha mencionado anteriormente, es siempre mayor que el aceite de palma obtenido. En la Tabla 2.5 se resumen los componentes de la biomasa residual y su distribución porcentual en una base así como es recibido, se aprecia que más del 60% de la biomasa residual

proviene del procesamiento industrial de la palma aceitera. El follaje se poda todos los días durante la cosecha de los frutos, los troncos se obtienen durante la replantación de los árboles de la palma aceitera. Los RFV, cáscaras, fibra y almendra de palma se obtienen durante la producción del aceite de palma [10, 18].

Tabla 2.5: Composición de la biomasa residual

Componente de la biomasa	%
Racimos Frutos Vacíos (RFV)	30.50
Cáscaras	10.62
Fibra	17.23
Almendra de palma	3.79
Follaje (hojas)	23.15
Troncos	14.71
Total	100.00

Fuente: Elaborado a partir de [15, 17]



Figura 2.18: Tipos de biomasa residual de la palma aceitera

Fuente: Elaboración propia a partir de [13]



En la Figura 2.19 se presenta un esquema del balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma. La biomasa residual del proceso, conformada por los racimos de fruta vacíos (RFV), la fibra y cáscaras, constituye una fracción cercana al 42% (p/p) de los racimos de fruta fresca (RFF) [5].

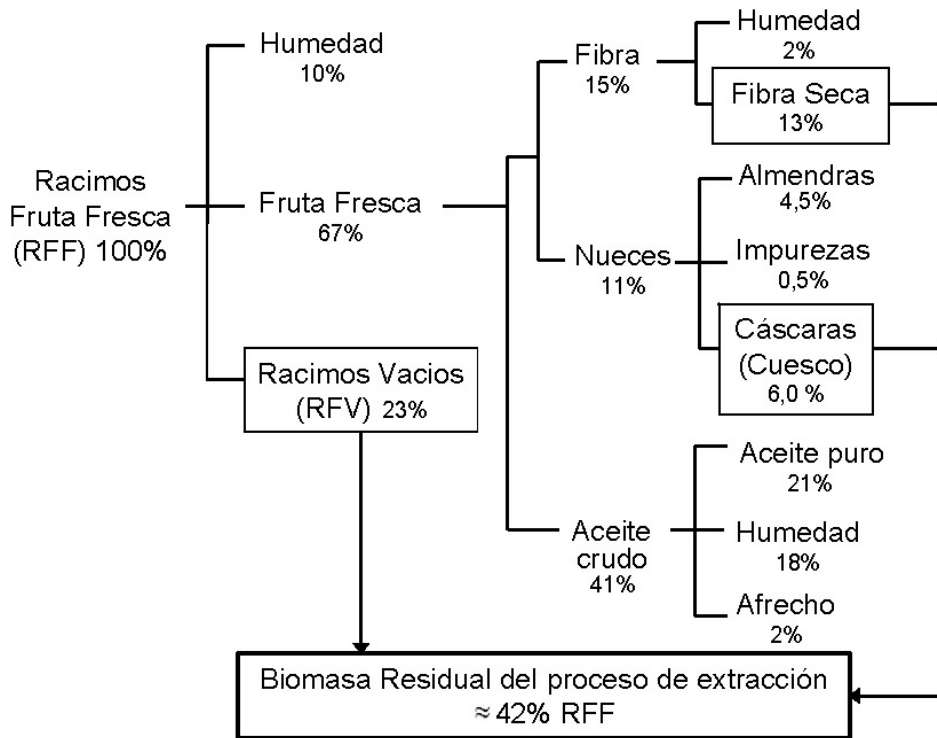


Figura 2.19: Tipos de biomasa residual de la palma aceitera

Fuente: [5]

Como se ha expuesto la biomasa de la palma aceitera es variada – racimos de frutos vacíos, cáscaras, follaje, troncos– y sus propiedades físicas y químicas varían de acuerdo a ello. Los compuestos más abundantes son las celulosas, hemicelulosas, ligninas y ceniza, en la Tabla 2.6 se presenta la composición química de la biomasa de palma aceitera. Los resultados del análisis próximo y elemental permiten el aprovechamiento termoquímico de la biomasa de palma aceitera, en las Tablas 2.7 y 2.8 se presentan valores típicos a los cuales se les ha añadido el valor del poder calorífico.

Tabla 2.6: Composición química de la biomasa de palma aceitera

Componente	Composición química de la biomasa de palma aceitera (%, p/p)				
	RFV	Cáscara	Follaje	Fibra	Tronco
Celulosa	38.3	20.8	49.8	34.5	37.14
Hemicelulosa	35.3	22.7	83.5	31.8	31.80
Lignina	22.1	50.7	20.5	25.7	22.3
Ceniza	1.6	1.0	2.4	3.5	4.3

Fuente: [14]

Tabla 2.7: Análisis próximo y poder calorífico de la biomasa de palma aceitera

Componente	Análisis Próximo (%, p/p)				Poder Calorífico (KJ/kg)
	Humedad <sup>(1)</sup>	Materia Volátil <sup>(1)</sup>	Ceniza <sup>(2)</sup>	Carbón Fijo <sup>(1)</sup>	
Cáscara	5.73	73.74	2.21	18.37	20108
Fibra	6.56	75.99	5.33	12.39	19068
RFV	8.75	79.67	3.02	8.65	18838

<sup>(1)</sup> En base seca al aire <sup>(2)</sup> base seca

Fuente: elaboración propia a partir de [10, 19]

Tabla 2.8: Análisis elemental de la biomasa de palma aceitera

Componente	Análisis Elemental (%, p/p, base seca)					Formula Molecular
	C	H	N	S	O <sup>(1)</sup>	
Cáscara	53.78	7.20	0.00	0.51	36.30	CH <sub>1.61</sub> O <sub>0.51</sub>
Fibra	50.27	7.07	0.42	0.63	36.28	CH <sub>1.69</sub> O <sub>0.54</sub>
RFV	48.79	7.33	0.00	0.68	40.18	CH <sub>1.80</sub> O <sub>0.62</sub>

<sup>(1)</sup> El contenido de oxígeno se determino por diferencia

Fuente: [19]

#### 2.3.4 Estimación de la biomasa de palma aceitera en el Perú

El año 2010 la producción peruana de RFF de palma aceitera fue de 291802 TM [20], con los datos de la Figura 2.19 y la Tabla 2.5 podemos estimar la producción anual de RFV en 67114 TM y la producción de biomasa residual disponible en 220047 TM esto incluye los RFV, cáscaras, follaje y troncos. Normalmente parte de la cáscara y la fibra se utilizan en la generación de energía para el procesamiento de la palma aceitera, por lo que los RFV son la materia prima más factible de ser empleada en procesos de conversión termoquímicos como la pirólisis.

## 2.4 Caña de azúcar

### 2.4.1 Introducción

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) es uno de los cultivos más antiguos en el mundo, al igual que el proceso por el cual se extrae el azúcar. Se cree que el cultivo empezó hace unos tres mil años como un tipo de césped en la isla de Nueva Guinea y de allí se extendió a Borneo, Sumatra e India, de allí se trasladó a Persia (actualmente Irán) alrededor del año 600. En el año 800, el cultivo de caña de azúcar se extendió desde Persia hasta Egipto, Siria, y hasta tan lejos como Marruecos y España. En el siglo XIV, Egipto fue el principal proveedor de Europa, a través del puerto de Alejandría. Cristóbal Colón trajo plantas de caña de azúcar en su segundo viaje, en 1493, a la isla La Española, sin que éstas prosperaran. Ocho años más tarde, en 1501, fueron introducidas plantas que sí crecieron. El éxito de las plantaciones de caña de azúcar en Santo Domingo expandió el cultivo a lo largo del Caribe y de América del Sur. La caña de azúcar se siembra en la costa del Perú desde la época colonial y tuvo su máximo apogeo en 1870, durante el denominado “boom del guano”, cuando la mayor parte de los capitales se orientaron a este cultivo [21, 22].

La caña de azúcar es uno de los cultivos comerciales más importantes del mundo, ocupando más de 22 millones de hectáreas con una producción mundial anual de 1450 millones de TM de azúcar. Los países productores líderes de caña son Brasil e India, con aproximadamente el 60% de la producción mundial. Además de su presencia dentro de la industria de alimentos, este cultivo va ganando mayor protagonismo en la industria del bio-combustible. Por ejemplo Brasil, utiliza 48% de su producción de caña para producir etanol, mientras que el resto es utilizado en la producción de azúcar. Perú ha adoptado la mezcla de etanol con las gasolinas en una proporción de 7.8% etanol y 92.2% de gasolina.

La caña de azúcar se cultiva en más de cien países bajo condiciones templadas, subtropicales y tropicales. Es un cultivo primordialmente de climas tropicales, con producciones afectadas notablemente por la temperatura, la

humedad relativa y la radiación solar. La caña de azúcar en el Perú se cultiva en la costa, en la selva y en los valles interandinos. Sin embargo, es en la costa donde se localiza la mayor parte del área sembrada, debido a que presenta condiciones climáticas y edáficas únicas, que permiten sembrar y cosechar durante todo el año y obtener rendimientos excepcionales. Perú obtiene rendimientos promedios de 117.89 TM/Ha [20] que lo ubican en segundo lugar a nivel mundial, la producción de caña de azúcar no tiene una estacionalidad definida; por tanto, la siembra y la cosecha se realizan durante todo el año, lo que permite que los ingenios azucareros estén abastecidos permanentemente de caña.

#### 2.4.2 Características botánicas

La caña (*Saccharum officinarum*) tiene su origen genético en Nueva Guinea. La planta pertenece a la familia de las gramíneas (pastos). La caña es una planta semiperenne con ciclo fotosintético de tipo C4, por lo que presenta una elevada eficiencia fotosintética (la cuota oscila entre 150 y 200% sobre la media de otras plantas). Es un cultivo duradero y muy autocompatible. Según variedad y condiciones locales, la planta forma entre 4 y 12 tallos que pueden crecer hasta 3 - 5 m de altura. El contenido de azúcar (sacarosa) oscila entre 10 y 17% [23, 24].

La caña desarrolla sólo en casos excepcionales semillas germinables. La mayoría de los más de 100 clones usuales son cruces de *S. officinarum* (con alto contenido de azúcar) y *S. sinensis* (que tiene buena adaptabilidad), *S. spontaneum* y *S. robustum* (resistente a enfermedades). Los clones más frecuentes son octaploides y se reproducen en forma vegetativa. Las características de cada una de estas especies es diferente, especialmente en lo que respecta al contenido azucarero, fibra y azúcares reductores [24, 25].

La caña de azúcar, presenta como la mayor parte de las plantas, raíz, tallo y hojas (Figura 2.20). Sin embargo el fruto agrícola de esta planta es el tallo, que es el órgano donde se acumulan los azúcares, en la Tabla 2.9 se muestra la clasificación aceptada para la caña [25].

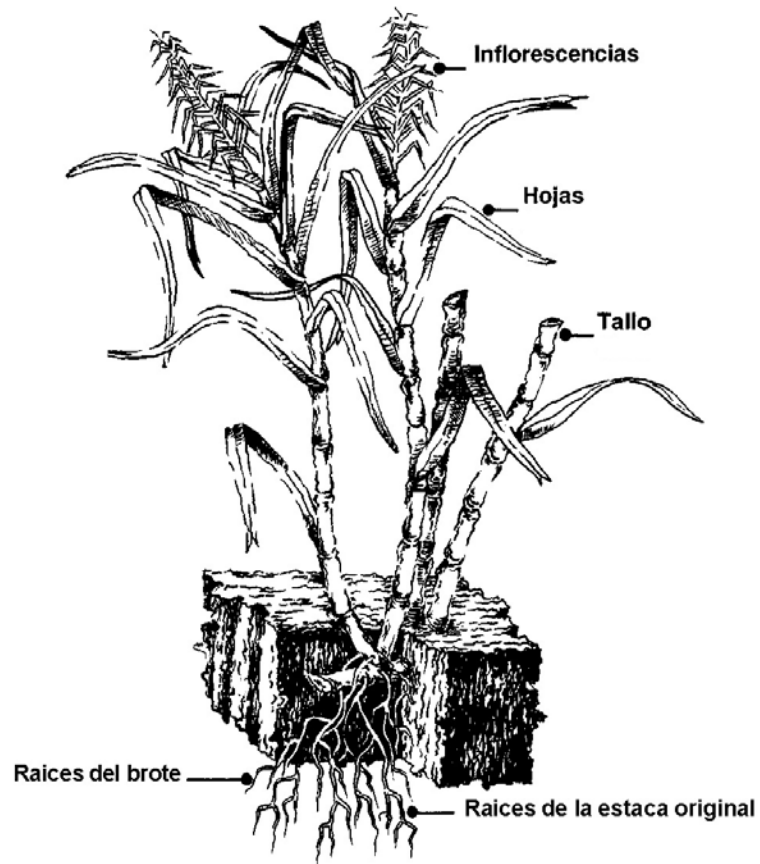


Figura 2.20: Morfología de la caña de azúcar

Fuente: [25]

Tabla 2.9: Clasificación de la caña de azúcar

Reino:	Eukaryota
Subreino:	Cormobionta
División:	Magnoliophytina
Clase:	Liliatae
Orden:	Poale
Familia:	Poaceae (Gramineae)
Tribu:	Andropogonoidea
Género:	Saccharum
Especies:	S. officinarum L. S. robustum Jesw. S. spontaneum L. S. barberi Jesw.

Fuente: [25]

#### 2.4.2.1 El sistema radicular

En el cultivo comercial de caña de azúcar, que es propagada por vía asexual, el desarrollo del sistema radicular comienza después de la plantación de los esquejes con al menos una yema lateral. Las primeras raíces en formarse son las de esqueje, que emergen como una banda de primordios radiculares sobre la cicatriz foliar de los nudos del esqueje. Las raíces de esqueje pueden emerger después de 24 horas de la plantación, aunque pueden ocurrir diferencias en la emergencia de las raíces entre variedades. Las raíces de esqueje son finas y muy ramificadas, y sustentan a la planta en crecimiento durante las primeras semanas después de la germinación [26].

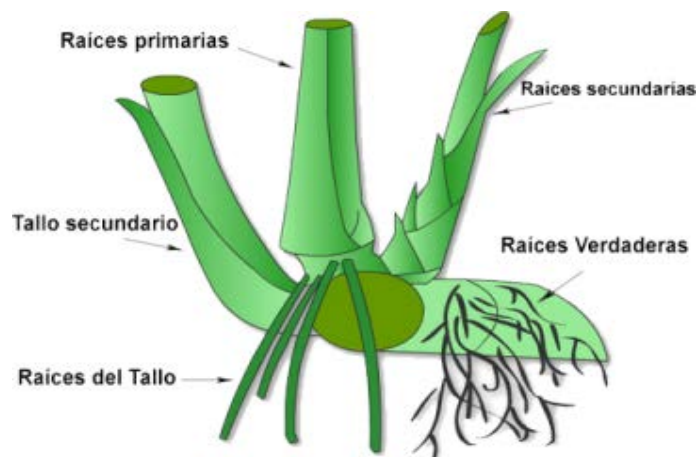


Figura 2.21: Sistema radicular de la caña de azúcar

Fuente: [http://www.sugarcane crops.com/s/growth\\_morphology/the\\_root\\_system/](http://www.sugarcane crops.com/s/growth_morphology/the_root_system/)

Las raíces de tallo son el segundo tipo de raíces, que emergen desde la base del nuevo tallo a los 5-7 días de plantado. Las raíces de tallo son más gruesas y carnosas que las raíces de esqueje y se desarrollan hasta formar el principal sistema radicular de la planta. Las raíces de esqueje continúan creciendo por un período de 6-15 días después de la plantación, y la mayoría senesce y desaparece a los 60-90 días, a medida que el sistema de raíces de tallo se desarrolla y abastece con agua y nutrientes al tallo en crecimiento. A los 3 meses de edad, las raíces de esqueje son menos del 2% de la masa radicular total.

#### 2.4.2.2 El tallo

El tallo también se llama "caña triturable". Se desarrolla a partir de una yema del esqueje. Cuando el esqueje es plantado, cada yema puede formar un tallo primario. De este tallo nacen los tallos secundarios, llamados "retoños", que se forman de las yemas subterráneas del tallo primario. Sucesivamente, nuevos retoños pueden formarse de las yemas subterráneas de los tallos secundarios. El tallo está formado por segmentos llamados nudos. Cada segmento está compuesto por un nudo y un entrenudo. El nudo es la parte por la cual la hoja se conecta al tallo y donde están las yemas y los primordios radiculares. En el nudo se observa una cicatriz foliar, en el punto donde cayó la hoja. La longitud y el diámetro de los nudos varían considerablemente entre los diferentes cultivares y condiciones de cultivo. Los colores del tallo en la región de los entrenudos dependen de la variedad de caña en cuestión y de las condiciones ambientales [26].

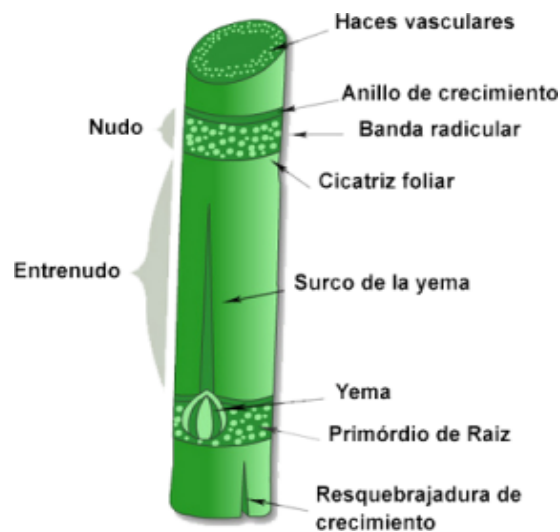


Figura 2.22: Tallo de la caña de azúcar

Fuente: [http://www.sugarcane crops.com/s/growth\\_morphology/Tallo/](http://www.sugarcane crops.com/s/growth_morphology/Tallo/)

Por ejemplo, la exposición de los entrenudos al sol puede causar un cambio total del color. La misma variedad cultivada en diferentes climas puede mostrar distintos colores. Todos los colores del tallo se derivan de dos pigmentos principales: el color rojo, proveniente de la antocianina y el color verde, de la

clorofila. La relación entre la concentración de estos dos pigmentos produce tonos que van desde el verde al rojo-violeta, rojo oscuro, casi negro. Los tallos amarillos indican una carencia relativa de estos pigmentos. Con excepción del anillo de crecimiento, la superficie del entrenudo está más o menos cubierta con cera. La cantidad de cera depende de la variedad.

El ápice del tallo tiene un contenido relativamente bajo de sacarosa y por lo tanto, es de poco valor para el molino. Sin embargo, el tercio superior de la planta tiene muchas yemas y recibe un buen suministro de nutrientes, que lo convierten en un material muy apreciado como semilla de caña para la plantación.

La sección transversal de un entrenudo muestra, desde el exterior al interior, los siguientes tejidos: epidermis, córtex o corteza, y un tejido de relleno conteniendo haces vasculares. Las células de la corteza tienen paredes gruesas y lignificadas. Estas células ayudan a reforzar el tallo. Más hacia el centro, el tejido de relleno está compuesto por los haces vasculares del xilema y del floema. Los tubos del xilema conducen el agua y sus minerales disueltos en un flujo ascendente desde las raíces, mientras que el tejido conductor del floema transporta los nutrientes y productos sintetizados por la planta en un flujo descendente hacia las raíces.

#### 2.4.2.3 Las hojas

La hoja de la caña de azúcar está formada por dos partes: la vaina y el limbo, separadas por la articulación de unión del limbo. El limbo o lámina, como su nombre indica, cubre completamente el tallo, extendiéndose casi por todo el entrenudo [26].

Las hojas generalmente están dispuestas en forma alternada a lo largo de los nudos, formando así dos flancos en lados opuestos. En su parte superior una planta madura de caña de azúcar tiene una superficie foliar cercana a 0.5 m<sup>2</sup> y el número de hojas verdes por tallo es alrededor de 10, dependiendo de la variedad y de las condiciones de cultivo.



En la unión del limbo se encuentran dos áreas triangulares llamadas ócreas o trozos ligulares. Las hojas son enumeradas según el sistema de Kuijper, definido por Casagrande (1991). La primera hoja desde el ápice hacia abajo que tiene ócreas visibles se designa como +1. Hacia abajo las hojas reciben sucesivamente los números +2 y +3. La hoja superior con ócreas visibles es un tejido de diagnóstico que es utilizado frecuentemente en la evaluación del estado nutricional [26].

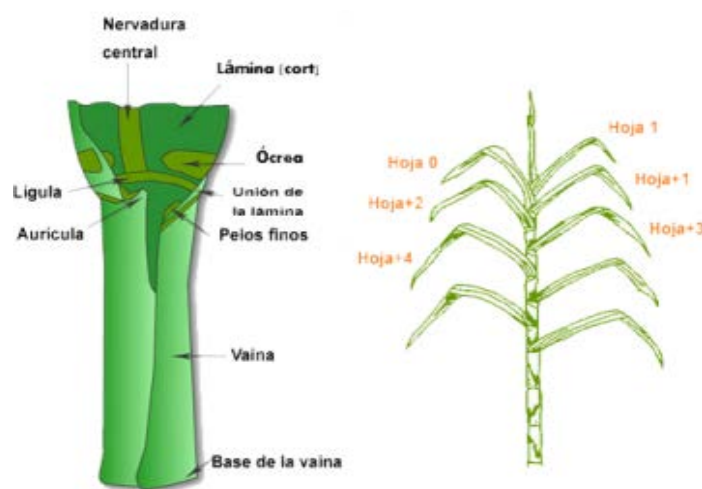


Figura 2.23: Hoja de la caña de azúcar

Fuente: [http://www.sugarcane crops.com/s/growth\\_morphology/the\\_leaf](http://www.sugarcane crops.com/s/growth_morphology/the_leaf)

#### 2.4.2.4 La Inflorescencia

Cuando la planta de caña de azúcar alcanza un estado de relativa madurez en su desarrollo, el ápice de crecimiento puede, bajo ciertas condiciones de fotoperíodo y humedad del suelo, pasar del estado vegetativo al reproductivo [26].

Esto significa que el ápice de crecimiento deja de formar primordios foliares y comienza a formar la inflorescencia. La caña de azúcar es una planta de día corto. Por lo tanto, en los trópicos puede fácilmente lograr condiciones fotoperiódicas. La inflorescencia de la caña de azúcar, o bohordo floral, es una panoja ramificada. También es conocida como “flecha”. Por lo tanto a la floración también se le conoce como “flechadura”. Cada flecha está formada por varios

miles de pequeñas flores, cada una capaz de producir una semilla. Las semillas son extremadamente pequeñas, habiendo alrededor de 250 semillas por gramo.

Para la producción comercial de caña de azúcar, el desarrollo de la inflorescencia tiene poca importancia económica. La floración es más importante para el cruzamiento y producción de variedades híbridas.

Generalmente, un largo de día de 12.5 horas y temperaturas nocturnas de 20 a 25 °C desencadenarán la inducción floral. Condiciones óptimas de crecimiento durante la fase vegetativa (suelo fértil, aporte abundante de nitrógeno y agua) limitan la floración, en cuanto la ocurrencia de condiciones de estrés induce la formación de flores [26].



Figura 2.24: Inflorescencia de la caña de azúcar

Fuente: <http://www.sugarcane crops.com/>

#### 2.4.2.5 Propagación

Los pedazos o secciones de los tallos son llamados “esquejes” o semillas. Cada esqueje contiene una o más yemas. Las yemas, localizadas en la banda radicular del nudo, son tallos embrionarios, que consisten en un tallo en miniatura con hojas pequeñas [26].

Las hojas externas se disponen en forma de escamas. La escama de yema más externa tiene la forma de una capucha. Normalmente, hay una yema en cada nudo y las yemas se alternan a cada lado del tallo.

Las variaciones de la yema en cuanto a tamaño, forma y otras características permiten distinguir las diferentes variedades. Cada esqueje también tiene un círculo de pequeños puntos sobre el nudo, que corresponden a los primordios radiculares. Cada primordio tiene un centro oscuro, que es la cofia radicular y un halo de color más claro [26].

Bajo condiciones favorables la yema brota y da origen a un tallo primario, mientras que de los primordios se generan las raíces de esqueje. Durante casi un mes después de la germinación, es decir, en la brotación de las yemas, la joven planta vive a expensas de las reservas presentes en el trozo de semilla, y usa parcialmente el agua y los nutrientes suministrados por las primeras raíces.

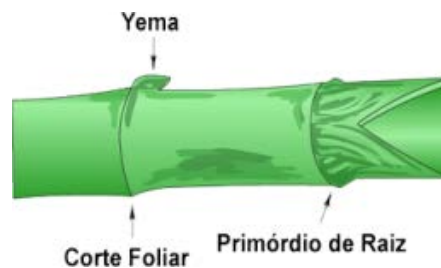


Figura 2.25: Hoja de la caña de azúcar

Fuente: <http://www.sugarcane crops.com/>

#### 2.4.3 Biomasa de la caña de azúcar

La caña tiene una gran capacidad para producir biomasa, capacidad que ha estado relegada por la producción azucarera, esto tiene su fundamento fisiológico en su evolución al ser una planta del llamado ciclo C4 lo que la hace superior a otras plantas económicas en rendimiento agrícola, como el maíz y otros cereales [25].

La parte aérea de la planta se compone, esencialmente, por los tallos, en los que se concentra la sacarosa, y por las puntas y hojas, que constituyen la paja de la caña de azúcar, como se detalla en la Figura 2.20. Todos esos componentes juntos totalizan cerca de 35 toneladas de materia seca por hectárea [23].

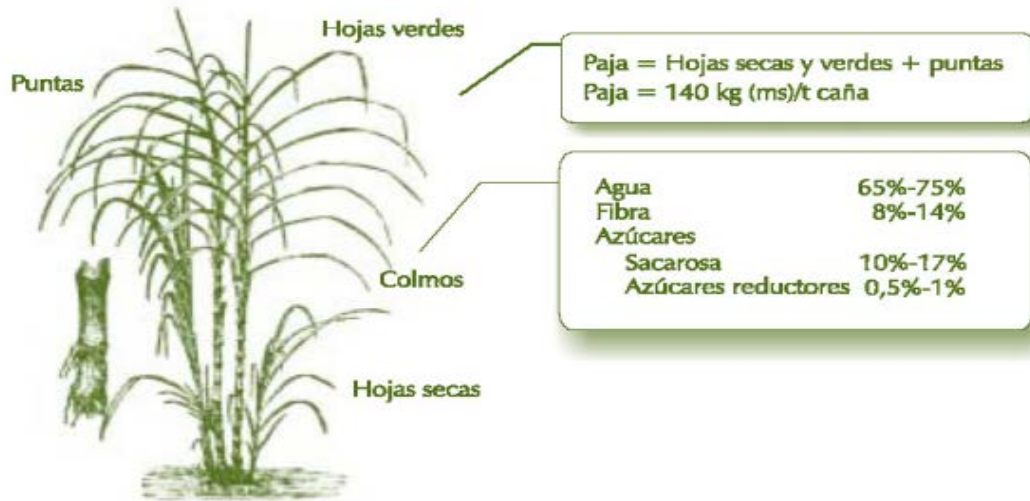


Figura 2.26: Composición biomasa de la caña de azúcar

Fuente: [23]

El clima ideal para el cultivo de caña es el que presenta dos estaciones distintas: una caliente y húmeda, para proporcionar la germinación, el macollaje y el desarrollo vegetativo, seguida de otra fría y seca, para lograr la madurez y la consecuente acumulación de sacarosa en los tallos. El rango óptimo de temperatura es de 14 a 35°C. Con una humedad relativa entre 55 – 85% durante el periodo de crecimiento ideal favorece el desarrollo del tallo. El requerimiento de radiación solar óptima es de 18 – 36 MJ/m<sup>2</sup> (Total anual: 6350 MJ/m<sup>2</sup>). El crecimiento del tallo aumenta cuando la luz del día está en el rango de 10 – 14 horas. En el Perú la zona costera norte se ajusta perfectamente a estos requerimientos, por lo que la mayoría de los emprendimientos azucareros se hallan localizados en esa zona. La caña no presenta una buena productividad en climas como el de las regiones ecuatoriales húmedas, por eso la región amazónica no posee cultivos comerciales extensivos de esa planta [23, 27].

En promedio, la productividad anual, esta bastante influenciada por la variabilidad climática y por la región productora, en general se calcula entre 50 TM/Ha y 100 TM/Ha (peso del tallo húmedo), siendo que el promedio peruano se ubica alrededor de 117.89 TM/Ha plantada [20], un valor excepcional que ubica

al Perú en el segundo lugar como el país con mayor rendimiento en la producción de caña en todo el planeta [28].

El período de cosecha de la caña varía según el régimen de lluvias, de manera de permitir las operaciones de corte y transporte y de poder alcanzar el mejor punto de maduración y acumulación de azúcares. En la zona costera peruana la cosecha se da prácticamente en todo el año. El sistema tradicional de cosecha, implica la quema previa del cañaveral y el corte manual de la caña entera. Ese modelo, sin embargo, se está reemplazando por la cosecha mecanizada de la caña cruda picada (sin quema), debido a las restricciones ambientales a las prácticas de quema.

Luego del corte, la caña se transporta lo antes posible hacia la planta, a fin de evitar pérdidas de sacarosa. La caña no se puede almacenar por mucho tiempo una vez cortada y las plantas operan únicamente durante el período de cosecha, independiente de si producen azúcar o etanol.

Las etapas iniciales del proceso son similares en ambos casos, como se detalla en la Figura 2.21. Una vez en la planta, la caña se lava (en general, sólo la caña entera) y se pasa al sistema de preparación y extracción, que en Perú se basa, esencialmente, en molindas. La extracción del jugo se realiza bajo la presión de cilindros, armados en conjuntos de cuatro a siete sucesivos ternos de molienda. En el conjunto de cilindros de la molienda se separa el jugo, que contiene la sacarosa, de la fibra (bagazo). Dicha fibra sigue hacia la planta de energía de la planta, donde es utilizada como combustible o es empleada para la fabricación de otros subproductos como por ejemplo papel. De esta forma, el jugo que contiene los azúcares de caña puede ser utilizado en la producción de azúcar o de bioetanol [23].

Entonces podemos decir que del procesamiento de la caña de azúcar se obtienen varios tipos de biomasa residual: las hojas secas, verdes y las puntas denominadas también pajas o barbojo, el cogollo y el bagazo que es el residuo lignocelulósico que queda después de la molienda del tallo de la caña. Si tomamos solo en cuenta el bagazo y la paja, en los cañaverales se almacenan

alrededor del equivalente de una tonelada de petróleo por cada tonelada de azúcar que se produce [29].

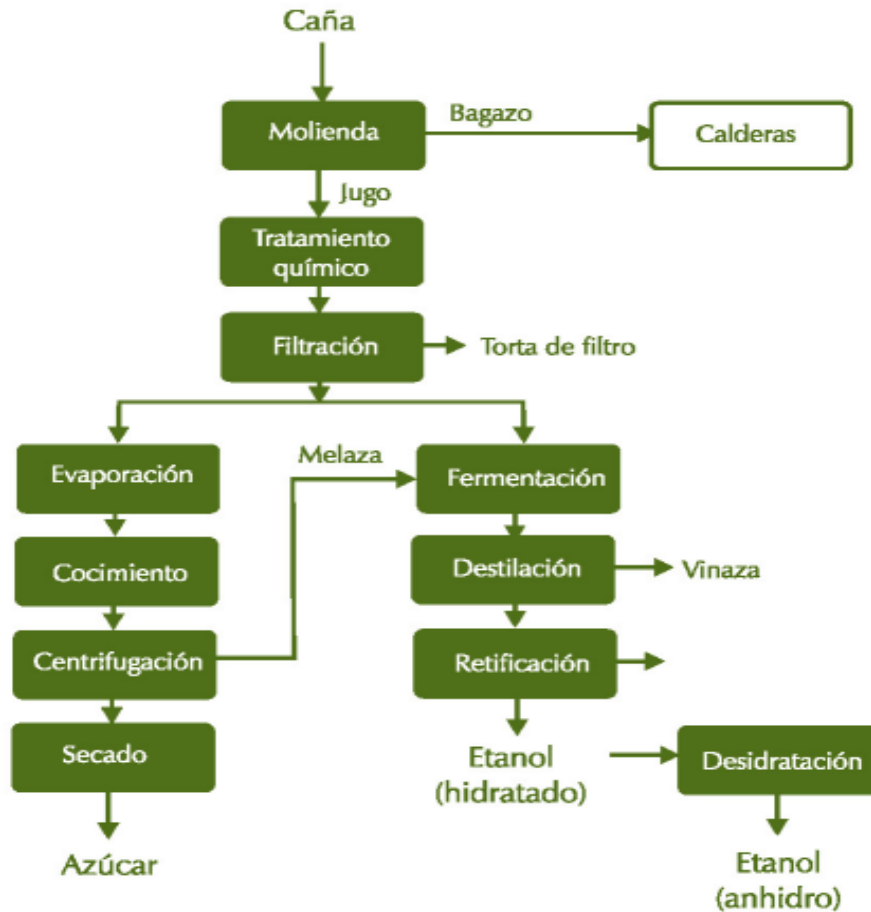


Figura 2.27: Esquema del procesamiento de la caña de azúcar

Fuente: [23]

En general el bagazo representa el 30.48% de la caña molida (con un 50% de humedad), —estimado a partir de datos del MINAG y MINEM. El barbojo, (hojas, puntas, etc.) es el 30% de la caña en campo y la caña molida representa el 70% de la caña en campo [30].

En las Tablas 2.10, 2.11, 2.12 y 2.13 se presenta la composición química, análisis próximo, análisis elemental y al poder calorífico del bagazo de caña de azúcar.

Tabla 2.10: Composición química del bagazo caña de azúcar

Componente	Composición química de la biomasa de caña de azúcar (% p/p)			
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Geniza
Bagazo <sup>1</sup>	41.30	22.64	18.26	2.88
Bagazo <sup>2</sup>	38.60	23.00	23.1	4.00
Bagazo <sup>3 a b</sup>	40.88	20.70	22.80	-

<sup>1</sup> Fuente: [7]

<sup>2</sup> Base de Datos NREL: <http://www.afdc.energy.gov/biomass/progs/search3.cgi?6381>

<sup>3</sup> Fuente: [31], <sup>a</sup> Libre de agua, <sup>b</sup> Libre de extraíbles

Tabla 2.11: Análisis próximo y poder calorífico del bagazo de caña de azúcar

Componente	Análisis Próximo (% p/p)				Poder Calorífico (KJ/kg)
	Humedad	Materia Volátil	Ceniza	Carbono Fijo	
Bagazo <sup>1</sup>	-	82.60	2.70	14.70	-
Bagazo <sup>2</sup>	-	78.68	4.00	17.10	18955
Bagazo <sup>3</sup>	-	73.78	11.27	14.95	-
Bagazo <sup>4</sup>	4.42	81.66	5.10	8.82	7639
Bagazo <sup>5</sup>	2.20	74.98	5.02	17.80	-
Bagazo <sup>6</sup>	-	83.50	1.80	14.70	-
Bagazo <sup>7</sup>	-	83.66	3.20	13.15	-

<sup>1</sup> Fuente: [32], en base seca al aire

<sup>2</sup> Base de Datos NREL: <http://www.afdc.energy.gov/biomass/progs/search3.cgi?6381>

<sup>3</sup> Fuente: [33]

<sup>4</sup> Fuente: [31]

<sup>5</sup> Fuente: [34]

<sup>6</sup> Fuente: [35], en base seca

<sup>6</sup> Fuente: [36], en base seca

Tabla 2.12: Análisis elemental del bagazo de caña de azúcar

Componente	Análisis Elemental (%)				
	C	H	N	S	O
Bagazo <sup>1</sup>	43.60	5.52	0.25	0.07	50.63
Bagazo <sup>2</sup>	44.80	5.35	-	-	39.55
Bagazo <sup>3</sup>	45.48	5.96	-	-	45.21
Bagazo <sup>4</sup>	44.62	5.99	0.51	0.25	48.62
Bagazo <sup>5</sup>	43.82	5.85	0.35	-	47.10
Bagazo <sup>6</sup>	49.00	6.50	0.20	0.10	42.70
Bagazo <sup>7</sup>	47.00	6.50	-	0.00	44.00
Bagazo <sup>8</sup>	50.20	5.60	1.10	-	40.00

<sup>1</sup> Fuente: [34], en base seca y libre de cenizas

<sup>2</sup> Fuente: [33], en base seca

<sup>3</sup> Fuente: [36], en base seca

<sup>4</sup> Fuente: [31], en base seca

<sup>5</sup> Fuente: [7]

<sup>6</sup> Fuente: [37], en base seca

<sup>7</sup> Fuente: [29]

<sup>8</sup> Fuente: [38]

Tabla 2.13: Poder calorífico de la biomasa de caña de azúcar

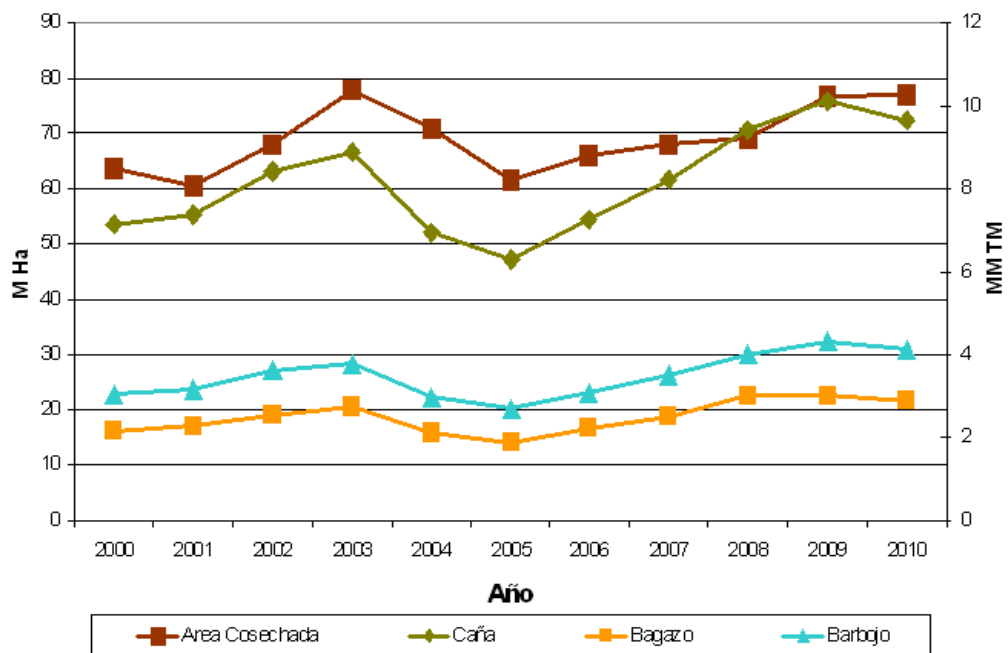
Componente	Poder Calorífico Superior (KJ/kg)	
	PCS	Fuente
Bagazo	7639	[31]
Bagazo	18955	NREL
Bagazo	18500	[38]
Bagazo	19000 - 19900	[29]
Bagazo <sup>1</sup>	19400	[37]
Bagazo	9200	[39]

<sup>1</sup> En base seca y libre de cenizas

#### 2.4.4 Estimación de la biomasa de caña de azúcar en el Perú

En general tenemos dos grupos de biomasa que se podrían aprovechar en la caña de azúcar: el bagazo y el barbojo. Según las estadísticas del MINAG y los Balances Nacionales de Energía (MINEM) se puede establecer que en periodo 2000 a 2010 la producción promedio de bagazo es de 35.95 TM/Ha cosechada y la producción de barbojo se puede estimar en 50.52 TM/Ha cosechada. Claramente se puede apreciar que el bagazo y el barbojo son cargas factibles para la pirólisis o generación de energía (Figura 2.28).

Figura 2.28: Producción de biomasa de caña de azúcar



Fuente: Elaboración propia a partir de estadísticas MINAG y BNE del MINEM



## 2.5 Procesos de conversión de la biomasa

La biomasa puede ser convertida en formas útiles de energía por una amplia variedad de procesos. La elección del proceso de conversión dependerá del tipo, cantidad y calidad de la biomasa, de la forma deseada de energía (sólido, líquido, gas), de las especificaciones de uso final, de los requerimientos ambientales, condiciones económicas y de los factores específicos del proyecto [40].

Virtualmente todos los productos de la biomasa pueden ser convertidos en combustibles comerciales que sustituyan a los combustibles fósiles. Ellos pueden ser usados en el transporte, calentamiento, generación de electricidad y en cualquier otro uso donde se empleen los combustibles fósiles. La conversión es conseguida a través de distintos procesos. Estos procesos incluyen conversiones bioquímicas y térmicas para producir combustibles gaseosos, líquidos y sólidos con alto contenido energético y que sean fácilmente transportables por lo tanto disponibles para su uso comercial.

Sin embargo se pueden establecer tres categorías principales de procesos que pueden convertir la biomasa en gases, aceites orgánicos y combustibles que pueden posteriormente ser empleados para conseguir los productos energéticos deseados [41].

- Procesos termoquímicos: usan altas temperaturas para convertir la biomasa en energía, típicamente en la forma de electricidad y calor. Sin embargo estas tecnologías tienen el potencial de producir electricidad, calor, bioproductos y combustibles. Ejemplo: Pirólisis.
- Procesos bioquímicos: emplean agentes biológicos para convertir la biomasa en energía, típicamente en la forma de combustibles líquidos y gaseosos. Sin embargo estas tecnologías tienen el potencial de producir electricidad, calor, bioproductos y combustibles. Ejemplo: Fermentación.

- Procesos químicos: usan agentes químicos para convertir la biomasa en energía, típicamente en la forma de combustibles líquidos. Ejemplo: Transesterificación.

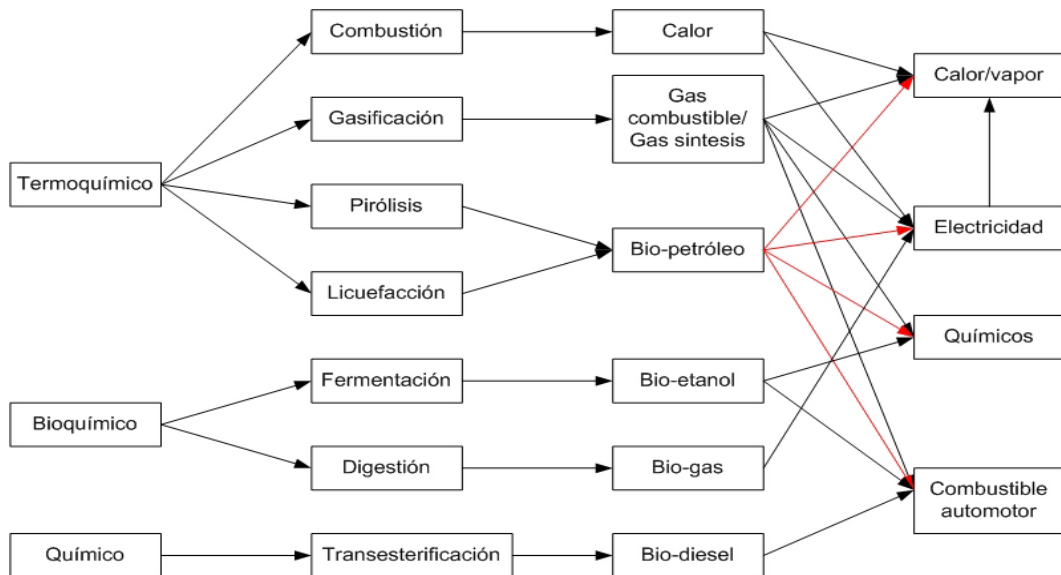


Figura 2.29: Procesos de conversión de la biomasa

Fuente: adaptado de [42]

### 2.5.1 Procesos de conversión termoquímicos

Los procesos de conversión termoquímicos involucran el calentamiento de la biomasa a altas temperaturas. Hay dos esquemas o aproximaciones básicas. En el primero se gasifica la biomasa y se convierte a hidrocarburos. En el segundo esquema la biomasa se licua directamente la biomasa por pirólisis a alta temperatura ó licuefacción a alta presión.

#### 2.5.1.1 Combustión

La combustión es el quemado de la biomasa en aire. Esto convierte la energía química almacenada en la biomasa en calor, energía mecánica o electricidad dependiendo de los equipos de proceso que se empleen –hornos, calderos, turbinas de vapor, turbogeneradores, etc.- La combustión produce

gases calientes a temperaturas entre 800 y 1000 °C. El proceso de combustión tiene varias desventajas. La biomasa raramente existe en una forma aceptable para la quema industrial. Ella requiere un tratamiento primario como la compresión, corte y molido para una combustión eficiente. Este tratamiento primario es bastante caro. Asimismo la humedad excesiva disminuye notablemente la eficiencia térmica de la combustión, lo cual implica un proceso previo de secado [40].

#### 2.5.1.2 Gasificación

La gasificación es la conversión de la biomasa en una mezcla de gas combustible por oxidación parcial a alta temperatura, en el rango de 800 a 900 °C. Este proceso de conversión da como resultado una alta proporción de productos gaseosos y pequeñas cantidades de carbón y ceniza. La gasificación completa de la biomasa involucra varias reacciones secuenciales y en paralelo. La mayoría de ellas son endotérmicas y el calor debe ser proporcionado por la combustión parcial del gas obtenido o por una fuente externa de calor [40, 43].

#### 2.5.1.3 Pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica de la biomasa en presencia de una atmosfera sin oxígeno o con una cantidad de oxígeno menor a la requerida para la combustión completa. El proceso generalmente empieza a 300 °C y continúa hasta 600 – 700 °C. La biomasa se convierte en productos líquidos, gaseosos y sólidos útiles como materia prima para la obtención de combustibles. Se amplía en detalle en la sección 2.6.

#### 2.5.1.4 Licuefacción

La licuefacción es un proceso termoquímico que transcurre a baja temperatura, alta presión y en presencia de un catalizador. En el proceso de licuefacción las moléculas complejas (celulosa, lignina, etc.) son rotas en fragmentos por la hidrólisis y estas a su vez se rompen en fragmentos más pequeños por deshidratación, deshidrogenación, desoxigenación, y

descarboxilación. Estos compuestos una vez producidos se acomodan por condensación, ciclización y polimerización llevando a nuevos compuestos. Se emplea alta presión para asegurar una buena transferencia de calor, o para mantener la fase líquida a altas temperaturas. Este proceso ha recibido poca aceptación porque los reactores y el sistema de alimentación de combustible son mucho más complejos y más caros que los del proceso de pirólisis y gasificación. Además el producto obtenido es altamente viscoso lo cual origina muchas veces problemas en su manipuleo.

En la Figura 2.30 se muestran los procesos de conversión termoquímicos de la biomasa en función de sus requerimientos de oxígeno, asimismo se detallan las etapas subsiguientes para obtener productos valiosos, los cuales esencialmente son combustibles para el parque automotor.

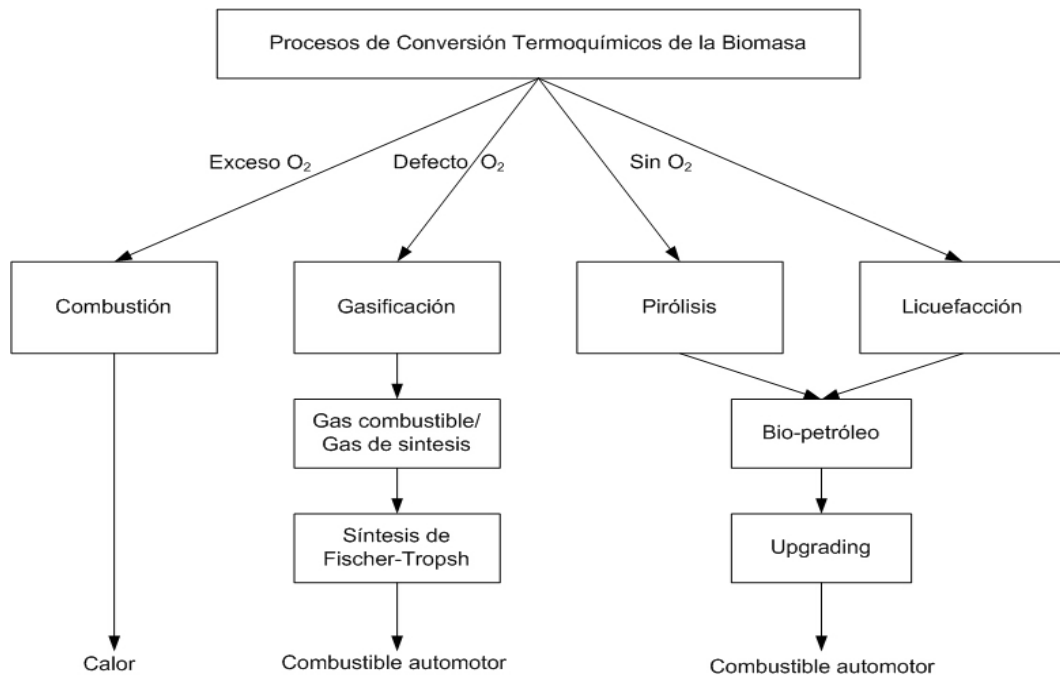


Figura 2.30: Procesos de conversión termoquímicos de la biomasa

Fuente: adaptado de [9]

## 2.6 Pirólisis

### 2.6.1 Definición

Pirólisis es la descomposición térmica que ocurre en ausencia de oxígeno, llevando a la formación de líquidos, gases y residuos sólidos carbonosos altamente reactivos. El sólido recibe diferentes nombres como carbón, bio-carbón, carbón vegetal o coque, tiene normalmente un alto contenido de carbono y puede contener cerca de la mitad del carbono de la materia orgánica original. Los gases pueden ser parcialmente condensados para dar una fracción líquida dejando una fracción de gases “no condensables”. El proceso se representa esquemáticamente en la Figura 2.31. Cada una de las tres corrientes de productos de la pirólisis: sólidos, líquidos y gases tienen propiedades y aplicaciones que dan valor al proceso [44, 45].

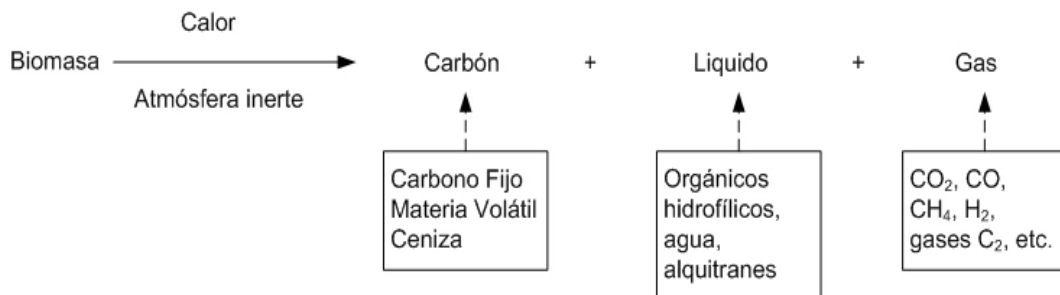


Figura 2.31: Representación esquemática de la pirólisis

Fuente: adaptado de [44]

La calidad y cantidad de los productos de la pirólisis depende de varios parámetros, como son: temperatura de la reacción, presión, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, etc. temperaturas bajas y altos tiempos de residencia favorecen la producción de sólidos, mientras que altas temperaturas y cortos tiempos de residencia son adecuados para el mayor rendimiento en líquidos [45].

## 2.6.2 Terminología

El termino “carbón” se emplea para describir al producto sólido de la pirólisis, carbón vegetal se usara para el carbón tradicional obtenido de la madera, bio-carbón para referirse al carbón que se emplea como mejorador de los suelos. El termino coque no se usara porque se asocia al carbón de origen mineral. El carbón contiene una cantidad variable de carbono, típicamente entre 60-90%. Parte de ello como “Carbono Fijo” en términos de su análisis próximo, y lo restante en la porción volátil; la materia inorgánica en el carbón se denomina ceniza [44].

Los productos líquidos provenientes de la biomasa son normalmente llamados bio-petróleo. Este producto es generalmente hidrofílico y contiene muchos compuestos oxigenados y en ocasiones se presenta como una sola fase y en otras ocasiones en fases separadas, junto al agua producida por la reacción de pirólisis o el remanente proveniente de la biomasa. Aquí emplearemos el termino “bio-petróleo” para referirnos al producto líquido incluyendo el agua a menos que otra cosa sea mencionada.

El producto gaseoso es llamado gas de síntesis o *syngas*. Generalmente esta compuesto de dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrogeno, e hidrocarburos con dos átomos de carbono en proporciones variables. Nosotros emplearemos el termino “gas” para el producto gaseoso.

## 2.6.3 Marco histórico

La humanidad ha empleado la pirólisis y sus procesos conexos durante miles de años. El ejemplo más antiguo es el uso del carbón vegetal, producido como un residuo no deseado de los fuegos de cocina, y registrado en el arte rupestre de los hombres de Cro-Magnon unos 38000 años atrás. En la Edad de Bronce la producción de carbón vegetal se hizo de manera intencional para ser usada en la fundición de los metales, este uso persiste aun en la actualidad. Por miles de años el carbón vegetal se ha empleado como combustible para la cocción de alimentos. Antes del desarrollo de la petroquímica, la pirólisis, o

“destilación de la madera” fue la fuente de muchos valiosos compuestos orgánicos de uso industrial y medicinal; algunos productos líquidos de alto valor, como los aromatizantes, se producen aun por la destilación de la madera. Los procesos de pirólisis y gasificación han sido empleados para extraer productos líquidos y gaseosos del carbón mineral desde la Época Victoriana y la tecnología para producir petróleo sintético a partir del carbón mineral fue desarrollada en Alemania en 1927. Solo recientemente a inicios de 1980 la biomasa y los residuos orgánicos han llamado la atención como carga para la pirólisis y los procesos térmicos para la recuperación de energía o para la producción de bio-combustibles; estas tecnologías están aun en desarrollo [44].

El carbón también ha sido empleado en la agricultura por miles de años. La fértil “terra preta” (tierra negra) un suelo de la Amazonía es un resultado de la incorporación de carbón en un suelo de otro modo pobre. El suelo resultante tiene una fertilidad duradera que ha sido bien relacionada a la presencia de carbón en el suelo. Es esta observación unida a la búsqueda de técnicas de captura de carbono para la mitigación del cambio climático lo que ha despertado el reciente interés en el carbón obtenido de la pirólisis, el así llamado bio-carbón [44].

#### 2.6.4 Mecanismo de la pirólisis de la biomasa

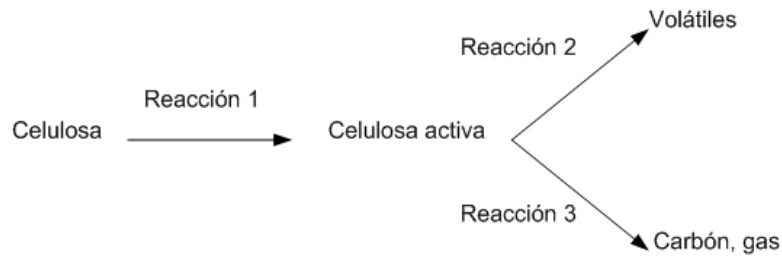
La biomasa es una mezcla de componentes estructurales (hemicelulosa, celulosa y lignina) y cantidades menores de extraíbles las cuales pirolizan a diferentes velocidades y por mecanismos y rutas diferentes. La lignina se descompone sobre un amplio rango de temperaturas comparada a la celulosa y hemicelulosa las cuales se descomponen rápidamente en un pequeño rango de temperaturas, por lo tanto la lignina tiene una mayor estabilidad térmica durante la pirólisis. Podemos establecer que [8]:

Degradación térmica de: hemicelulosa > celulosa > lignina

El mecanismo de la pirólisis consiste indirectamente de los mecanismos de la pirólisis de sus componentes, que son la celulosa, hemicelulosa y lignina.

### 2.6.4.1 Pirólisis de la celulosa

El mecanismo aceptado para la pirólisis de la celulosa es el modelo propuesto por Broid-Shafizadeh, el cual consiste de tres reacciones [8]:



La degradación de la celulosa empieza a temperaturas tan bajas como 52 °C y se caracteriza por la disminución en el grado de polimerización. La degradación térmica de la celulosa procede por dos tipos de reacción:

- o Degradación, descomposición y carbonización por calentamiento a baja temperatura.
- o Volatilización rápida acompañada por la formación de levoglucosano en la pirólisis a altas temperaturas.

Las cadenas de glucosa en la celulosa se rompen primero a glucosa, seguida por la división de una molécula de agua para dar glucosano (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>). Las reacciones de degradación inicial incluyen despolimerización, hidrólisis, oxidación, deshidratación y descarboxilación. El mecanismo de la pirólisis de la celulosa sería [8, 40]:

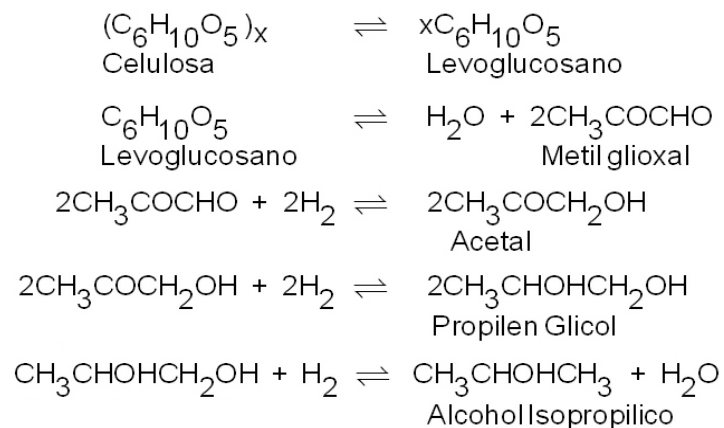




Tabla 2.14: Reacciones de pirólisis a diferentes temperaturas

Condición	Proceso	Productos
Debajo 302°C	Formación de radicales libres, eliminación de agua y despolimerización	Formación de carbonilo y carboxilo, evolución de CO y CO <sub>2</sub> , y principalmente un residuo carbonoso
Entre 302°C y 452°C	Ruptura de enlaces glicosídicos de polisacáridos por sustitución	Mezcla de levoglucosano, anhídridos, y oligosacáridos en la forma de una fracción de alquitrán
Sobre 452°C	Deshidratación, rearrreglo y fisión de unidades de azúcar	Formación de compuestos carbonilos como acetaldehído, glioxal y acroleína
Sobre 502°C	Una mezcla de todos los procesos anteriores	Una mezcla de todos los productos anteriores
Condensación	Condensan productos insaturados y se adhieren al carbón	Un residuo carbonoso altamente reactivo conteniendo radicales libres atrapados en el carbón

Fuente: [8]

#### 2.6.4.2 Pirólisis de la hemicelulosa

Las hemicelulosas son polisacáridos complejos de estructura ramificada las cuales varían considerablemente entre las diferentes especies maderables y herbáceas, en general constan de 150 unidades monoméricas, siendo el más abundante el xilano. La degradación del xilano rinde ocho productos principales: agua, metanol, ácido fórmico, ácido propiónico, hidroxí-1-propanona, hidroxí-1-butanona, y 2-furfuraldehído. La estructura química del xilano fue descrita por Timell (1967) como 4-metil-3-acetil-glucoronoxilano. En las reacciones de pirólisis de la biomasa el agua es formada por deshidratación, el ácido acético proviene de la eliminación de los grupos acetilo que están originalmente enlazados a la unidad de xilosa, el furfural se forma por deshidratación de la unidad de xilosa, el ácido fórmico procede de los grupos carbonilo del ácido urónico y el metanol se obtiene de los grupos metoxilo del ácido urónico [8].

Las hemicelulosas reaccionan más rápidamente que la celulosa durante el calentamiento. De las hemicelulosas el xilano es el menos estable térmicamente porque los pentosanos son más susceptibles a las reacciones de hidrólisis y deshidratación. Las hemicelulosas se degradan a temperaturas entre 200 °C hasta alrededor de 260 °C y contienen mas humedad combinada que la lignina y el punto de ablandamiento de las hemicelulosas es bajo comparado a la lignina. También picos exotérmicos de hemicelulosa aparecen a temperaturas mas bajas que para la lignina y su descomposición térmica ocurre a menor temperatura [8].

#### 2.6.4.3 Pirólisis de la lignina

Las reacciones de deshidratación ocurren alrededor de 200 °C y son responsables de la degradación térmica de la lignina. Entre 150 °C y 300 °C ocurre la ruptura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ -aril-alquil-éter. Alrededor de 300 °C, las cadenas alifáticas laterales empiezan a dividirse del anillo aromático. Finalmente entre 370 – 400 °C el enlace C-C de las unidades estructurales de la lignina se rompen. La reacción de degradación de la lignina es exotérmica, con picos que ocurren entre 225 °C y 450 °C; la temperatura y amplitud de esos picos depende si las muestras son pirolizadas en una atmosfera de nitrógeno o aire [8].

El guayacol es uno de los principales productos de la pirólisis de la lignina de las coníferas y el guayacol y pirogalol dimetil éter muestran la estructura aromática de la lignina de los bosques caducifolios. La lignina de la madera da altos rendimientos de carbón vegetal y alquitrán pese a que la lignina tiene tres veces mas metoxilo que la madera. Los compuestos fenólicos son derivados de la lignina por el craqueo de las unidades fenil-propano de la red macromolecular. La pirólisis es el proceso mas adecuado para obtener fenoles sustituidos. Este fenómeno puede ser explicado por el hecho de que las unidades propano-siringilo no están unidas a la estructura de la lignina como las menos sustituidos unidades guayacil-propano y fenil-propano. La ruptura del enlace aromático C-O en la lignina lleva a la formación de un átomo de oxígeno y a la ruptura del enlace C-O en el grupo metil para formar dos átomos de oxígeno en la primera reacción que ocurre en la termólisis del 4-alquilguayacol a 327 – 377 °C. La

ruptura en las cadenas laterales del enlace C-C ocurre entre el anillo aromático y el átomo de carbono  $\alpha$  [8].

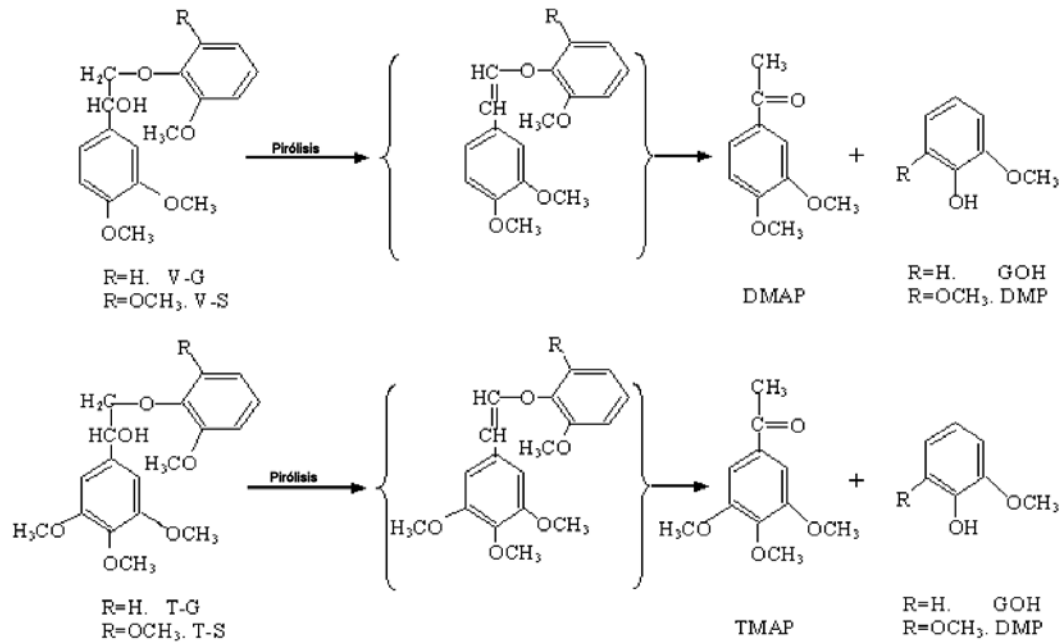


Figura 2.32: Productos de la pirólisis de las  $\beta$ -O-ligninas

Fuente: Adaptado de [8]

#### 2.6.4.4 Reacciones que ocurren en el proceso de pirólisis

La biomasa es un material orgánico que está compuesto de polímeros que tienen una extensa cadena de átomos de carbono unidos en la macromolécula. La estructura del polímero consiste de enlaces químicos que unen átomos de carbono a carbono o átomos de carbono a oxígeno u otros elementos como azufre o nitrógeno. En vez de describir los polímeros en términos de la estructura atómica de la cadena, puede ser visto como un ensamble de algunas unidades moleculares grandes. En el caso de la celulosa la unidad es la mitad de un glucano (esencialmente una molécula de glucosa sin una molécula de agua  $-C_6H_{10}O_5-$ ). Para la hemicelulosa la unidad a menudo es un azúcar de 5 carbonos llamado xilosa. Los polímeros de lignina están compuestos de subunidades de fenil propano unidos en varios puntos al monómero a través de enlaces C-C y C-O. Cuando se aplica calor, el enlace

químico es térmicamente activado y eventualmente algunos enlaces se rompen. En la celulosa los enlaces se rompen al azar en diferentes puntos a lo largo de la cadena compuesta de miles de medios glucanos. El número medio de subunidades de glucanos en una cadena es descrito como el grado de polimerización ( $D_p$  por sus siglas en inglés). Luego como el calor continúa siendo aplicado, el polímero pasa de un pequeño número de grandes moléculas poliméricas con un muy alto  $D_p$ , hacia muchos polímeros pequeños con valores bajos de  $D_p$ . Cuando el valor de  $D_p$  cae por debajo de 10 el término polímero es reemplazado por la palabra oligómero. Dependiendo de la temperatura y presión aplicada eventualmente los oligómeros con  $D_p$  entre 8 y 1 son volátiles (a temperaturas típicas de pirólisis entre 400 °C a 600 °C) y se evaporan de la biomasa sólida. Esos pequeños fragmentos son todos azúcares anhidros; cuando el  $D_p = 2$ , estos son llamados celobiosanos, y la versión monomérica con  $D_p = 1$  se llama levoglucosano. Si esos azúcares anhidros volátiles no son rápidamente removidos de la alta temperatura de pirólisis, ellos podrían también sufrir una fragmentación térmica, produciendo pequeños intermediarios altamente reactivos. Estos a su vez, sino son removidos del material sólido original (como en la pirólisis al vacío), sufrirán reacciones químicas con el material sólido restante y pueden crear nuevos polímeros o acelerar la ruptura de las cadenas originales. Esas reacciones, a diferencia de las reacciones endotérmicas de ruptura de la cadena polimérica, pueden entregar calor (es decir son exotérmicas), y en la pirólisis de materiales masivos pueden resultar en la propagación de una ola térmica que acelera la reacción global de pirólisis. La remoción de los productos de pirólisis y su enfriamiento por el arrastre desde el reactor de pirólisis hacia una zona fría (a menudo un condensador) da como resultado su captura para producir químicos o combustibles. La hemicelulosa rápidamente pierde sus cadenas laterales las cuales muchas veces son grupos acetilo que son condensados como ácido acético. Igualmente, la lignina la cual tiene sustituyentes metoxi en su mayoría de las unidades monoméricas de fenilpropano, llevan a la producción de metanol.

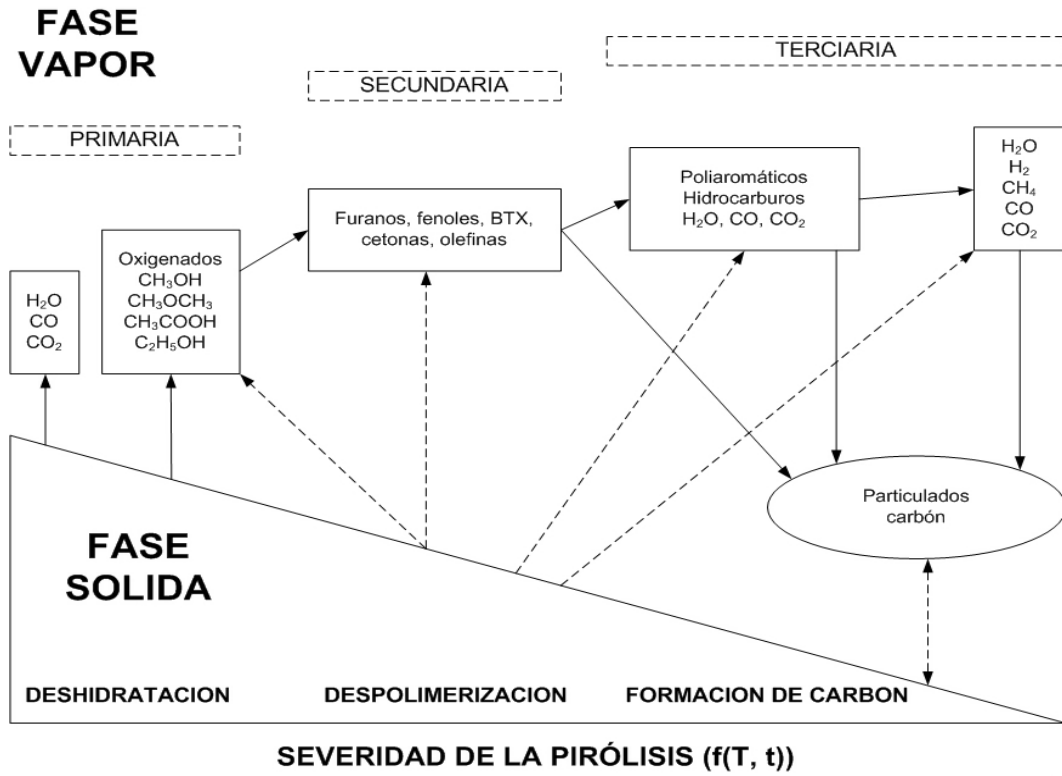


Figura 2.33: Los productos primarios, secundarios y terciarios de la biomasa como resultado del aumento en la severidad de la pirólisis

Fuente: Adaptado de [46]

La deshidratación prevalece a bajas temperaturas, es la primera de las dos reacciones que ocurren en la pirólisis convencional (lenta). Esas reacciones ocurren por debajo de 300 °C y resultan en la reducción del peso molecular de la biomasa, y la formación de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono y carbón. La despolimerización prevalece a temperaturas por encima de 300 °C e implica la fragmentación de los polímeros orgánicos de la biomasa a glucosa anhidra (medio glucano) y otros volátiles. Por el rango de temperatura involucrado la despolimerización es más importante en la pirólisis rápida y ultrarrápida. La desvolatilización de la biomasa durante las reacciones de pirólisis produce un residuo sólido (carbón).

En general los cambios que ocurren durante la pirólisis son [47]:

- Transferencia de calor desde la fuente energética aumenta la temperatura de la biomasa.
- Se inician las primeras reacciones de pirólisis y a esta alta temperatura se emiten volátiles y se forma carbón.
- El flujo de los volátiles calientes hacia los sólidos fríos resulta en una transferencia de calor entre los volátiles calientes y la biomasa fría no pirolizada.
- La condensación de algunos volátiles en las partes frías de la biomasa, seguido por reacciones secundarias, produce alquitrán
- Las reacciones secundarias autocatalíticas de pirólisis proceden mientras las reacciones pirolíticas primarias también tienen lugar, ambas reacciones son simultáneas y competitivas
- Descomposiciones térmicas posteriores, reacciones de reformado, reacciones de desplazamiento agua gas, recombinación de radicales y deshidrataciones también ocurren, ellas son función del tiempo de residencia, perfil de temperatura y presión del proceso.

Resumiendo podemos decir que la principal reacción de la pirólisis es:



Donde la primera etapa de la descomposición de la biomasa ocurre entre 122 y 202 °C, y se denomina prepirólisis. Durante esta etapa ocurren algunas recomposiciones internas como la eliminación de agua, ruptura de enlaces, aparición de radicales libres y formación de grupos carbonílicos, carboxílicos e hidroperóxidos. La segunda etapa de la descomposición del sólido corresponde al proceso principal de pirólisis. Este procede con una alta velocidad y lleva a la formación de los productos de la pirólisis. Durante la tercera etapa, el carbón se descompone a una velocidad más lenta y los residuos ricos en carbón forman sólidos [48].

### 2.6.5 Procesos de transferencia de calor en la pirólisis

La mayor parte de la biomasa tiene una estructura celular con amplios vacíos, de modo que la densidad del material lignocelulósico de la pared celular esta típicamente entre 1.5 a 2 g/cm<sup>3</sup>, la densidad de la madera en rangos entre 0.2 y 1.3 g/cm<sup>3</sup> para madera de balsa y *Lignum Vitae* respectivamente. Las coníferas como el pino, tienen valores alrededor de 0.4 g/cm<sup>3</sup> y las frondosas como el roble están alrededor de 0.6 g/cm<sup>3</sup>. Por ello el numero de Biot (Bi) —un número adimensional que relaciona la transferencia de calor por conducción dentro de un cuerpo y la transferencia de calor por convección en la superficie de dicho cuerpo— representa inadecuadamente los procesos de transferencia de calor en la partícula de biomasa que esta siendo pirolizada. Cuando el numero de Biot es muy pequeño p. ej. <10<sup>-3</sup> la biomasa conduce calor rápidamente para dar una temperatura uniforme a lo largo de la misma. Sin embargo para muestras de biomasa como la madera el número de Biot a menudo da valores mayores a 0.2, en consecuencia hay dentro de la muestra un amplio gradiente de temperatura, que dependerá del grosor de la misma [46].

La pirólisis de la biomasa puede ser endotérmica o exotérmica, dependiendo de la temperatura de los reactantes. Para la mayoría de la biomasa que tiene como componentes principales a las celulosas y hemicelulosas altamente oxigenadas, la pirólisis es endotérmica a temperaturas por debajo de 400 a 450 °C y exotérmica a mayores temperaturas. Una vez que la temperatura objetivo ha sido alcanzada en un sistema adecuadamente diseñado, poca o ninguna cantidad de energía externa es necesaria para sustentar el proceso. Las principales reacciones exotérmicas que ocurren en las fases sólida y gaseosa durante la pirólisis de la biomasa se muestran en la Tabla 2.15. Esas reacciones incluyen la reducción de los óxidos de carbono a metano y metanol, las reacciones de desplazamiento agua-gas y la carbonización de las celulosas. Cantidades sustanciales de hidrogeno se requieren para la reducción de los óxidos de carbono a metano y metanol, pero el hidrogeno no se requiere para la reacción agua-gas por desplazamiento, la cual produce hidrogeno y la formación de carbón según se muestra en la Tabla 2.15. La temperatura de la pirólisis debe ser lo suficientemente alta como para generar el hidrogeno requerido para la

reducción de los óxidos de carbono. El agua formada en la pirólisis de la biomasa y la vaporización de la humedad contenida en la carga fresca de biomasa puede participar en la reacción de agua-gas por desplazamiento. Curiosamente, el carácter exotérmico de la carbonización de la celulosa es muy alto por unidad monomérica (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>). Como los rendimientos de carbón en la pirólisis convencional de la biomasa están en el rango del 35 % y el contenido de carbono fijo en el carbón son altos, luego se espera que la formación de carbón sea la fuerza impulsora dominante en la pirólisis de biomasa a temperaturas más bajas a las cuales la auto pirólisis empieza, por lo cual genera menos hidrogeno. A esas temperaturas, la pirólisis esta generalmente controlada por la velocidad de reacción y a mayores temperaturas, el proceso pasa a ser controlada por la transferencia de masa [49].

La energía para iniciar la pirólisis de la biomasa puede ser proporcionada por una fuente externa de energía o por una parte de los productos de pirólisis como el carbón y el gas de baja energía. Únicamente una pequeña cantidad del calor de reacción se necesita porque el calor de reacción del proceso de pirólisis rápida es marginalmente endotérmico. Esta establecido que se requieren flujos de calor de 50 W/cm<sup>2</sup> para alcanzar las condiciones de una verdadera pirólisis rápida. La mayor parte del calor es transferido por convección y conducción y las contribuciones individuales de cada modo varían dependiendo de la configuración del reactor para obtener la transferencia global de calor óptima.

Tabla 2.15: Reacciones exotérmicas de pirólisis de la celulosa

Proceso	Reacción	Entalpía (KJ/mol) carbón convertido a <sup>1</sup>	
		27 °C	127 °C
Metanación	CO + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-205	-226
	CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-167	-192
Formación Metanol	CO + 2H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OH	-92	-105
	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-50	-71
Formación Carbón	0.17C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> → C + 0.85H <sub>2</sub> O	-81	-80
Desplazamiento agua-gas	CO + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-42	-33

<sup>1</sup> La entalpía estándar de formación de la celulosa se calculo a partir de su calor de combustión. Fuente: [49]



### 2.6.6 Tipos de pirólisis

En general las diferentes variantes de la pirólisis pueden clasificarse de acuerdo a las condiciones de operación –temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia- en tres tipos: Pirólisis lenta (pirólisis convencional, o carbonización), pirólisis rápida y pirólisis ultrarrápida (flash) [8, 9, 40, 47, 48, 50, 51, 52].

Tabla 2.16: Tipos de pirólisis según las condiciones operativas

<b>Condiciones Operativas</b>	<b>Tipos de Pirólisis</b>		
	<b>Convencional</b>	<b>Rápida</b>	<b>Ultrarrápida</b>
Temperatura pirólisis (°C)	277 – 677	577 - 977	777 – 1027
Velocidad de calentamiento (°C/s)	0.1 – 1	10 – 200	> 1000
Tamaño de partícula (mm)	5 – 50	< 1	< 0.2
Tiempo de residencia del sólido (s)	450 - 550	0.5 - 10	< 0.5

Fuente: [50]

#### 2.6.6.1 Pirólisis convencional

La pirólisis convencional o pirólisis lenta es un proceso en el cual se mantiene una velocidad de calentamiento lenta, un tiempo de residencia de los sólidos y gases relativamente alto y temperaturas típicas de pirólisis de 400 °C. Estas condiciones de proceso permiten la producción de sólidos, líquidos y gases en porciones significativas. Siendo claramente el objetivo del proceso la obtención de sólidos (carbón). Durante la primera etapa (prepirólisis) de la descomposición de la biomasa, la cual ocurre entre 120 – 200 °C, ocurren reajustes moleculares, como la eliminación de agua, ruptura de enlaces, aparición de radicales libres, y tiene lugar la formación de grupos carbonilos, carboxilos e hidroxiperóxidos. Durante la segunda etapa ocurre la principal descomposición de la biomasa, la cual procede rápidamente y lleva a la

formación de los productos de la pirólisis. En la tercera etapa, el carbón se descompone a baja velocidad, formando un residuo rico en carbono.

#### 2.6.6.2 Pirólisis rápida

La pirólisis rápida (también llamada termólisis) es un proceso en el cual la biomasa es rápidamente calentada a alta temperatura en ausencia de oxígeno. A fin de obtener una alta velocidad de calentamiento de la biomasa se necesitan altas temperaturas de operación, cortos tiempos de residencia de los vapores y partículas de biomasa muy finas. En estas condiciones la biomasa se descompone para dar vapores, aerosoles y carbón. Para maximizar la producción de líquidos se requiere un tiempo de residencia muy pequeño típicamente menor a un segundo (aunque tiempos de residencia de hasta 5 segundos dan rendimientos aceptables si es que se mantiene la temperatura de la fase vapor por debajo de 400 °C) para minimizar las reacciones secundarias. Después del enfriamiento y la condensación se forma un líquido marrón llamado "bio-petróleo", el cual se puede obtener en rendimientos de hasta 75% p/p (base seca de biomasa alimentada) junto con subproductos como carbón y gas los cuales son usados en el proceso así es que no hay corrientes residuales mas allá de las cenizas y los gases de combustión [9, 52].

Las características principales de la pirólisis rápida son [9, 53]:

- Alta velocidad de calentamiento (excepto para la pirólisis al vacío) y alta velocidad de transferencia de calor por lo que la biomasa debe estar finamente molida.
- Temperatura de operación cuidadosamente controlada, alrededor de 500 °C.
- Bajos tiempos de residencia de la fase vapor (típicamente < 2 s)
- Enfriamiento rápido de los vapores de la pirólisis para obtener el bio-petróleo.

Existe un amplio número de diferentes configuraciones de reactor para conseguir las condiciones planteadas [48]:

- Reactores de lecho fluidizado, lecho circulante: la transferencia de calor desde la fuente energética hacia la biomasa se realiza por convección y conducción.
- Reactores ablativos: la biomasa es comprimida contra una superficie caliente en movimiento, donde ella se funde, forma una película líquida que luego se evapora.
- Reactores al vacío: aquí la velocidad de calentamiento es relativamente lenta pero la remoción de los productos de la pirólisis es rápida para evitar la ocurrencia de las reacciones secundarias.

La pirólisis es un proceso comercial exitoso que se aplica en la producción de químicos (aromatizantes, etc.) y hay una investigación intensiva para desarrollar una tecnología comercial para la producción de combustibles. Los líquidos obtenidos tienen una ventaja considerable por ser fácilmente almacenables y transportables y además existe la posibilidad de obtener una amplia variedad de productos químicos valiosos.

#### 2.6.6.3 Pirólisis ultrarrápida

La pirólisis ultrarrápida es una versión mejorada de la pirólisis rápida en la cual se alcanza una alta temperatura de reacción en pocos segundos. La velocidad de calentamiento es realmente muy alta, entre 1000 °C/s con tiempos de reacción de unos segundos. Esta reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. Los reactores más adecuados son los de lecho fluidizado y los de flujo de arrastre. Por el rápido calentamiento de la biomasa y para un mejor rendimiento de productos líquidos se requiere un pequeño tamaño de partícula. En los reactores que emplean la pirólisis ultrarrápida la calidad y la estabilidad del bio-petróleo es fuertemente afectada por el contenido de ceniza y carbón. Además de los problemas conocidos sobre las partículas en el bio-petróleo los finos del carbón pueden catalizar las reacciones de repolimerización al interior del combustible dando como resultado un producto más viscoso [40, 50].

### 2.6.7 Productos de la pirólisis de la biomasa

En la pirólisis, temperaturas de proceso bajas y largos tiempos de residencia del vapor favorecen la producción de carbón. Altas temperaturas y largos tiempos de residencia aumenta la conversión de la biomasa hacia gas, y temperaturas moderadas y cortos tiempos de residencia del vapor son óptimos para la producción de líquidos.

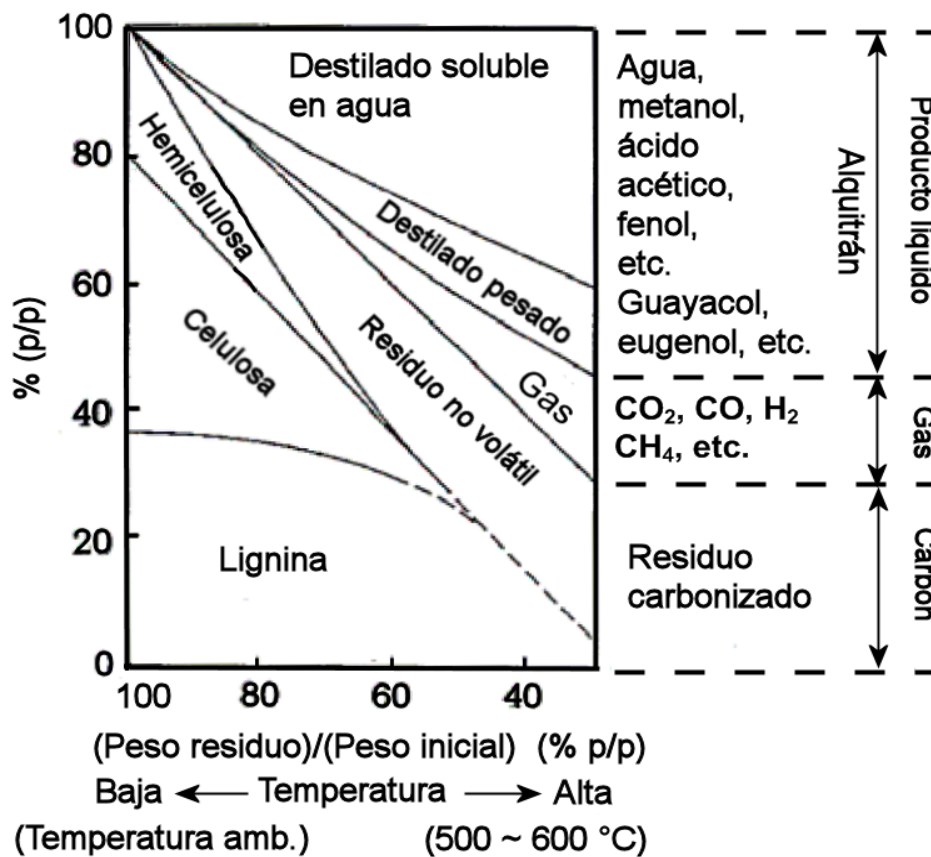


Figura 2.34: Productos de la pirólisis

Fuente: Adaptado de [54] pg. 105

Entonces los productos obtenidos en la pirólisis de la biomasa pueden ser líquidos, gaseosos o sólidos dependiendo del proceso empleado. La Tabla 2.17 indica la distribución porcentual (% p/p en base de biomasa alimentada) de productos obtenida de los diferentes tipos de pirólisis.

Tabla 2.17: Distribución de productos según tipo de pirólisis

Tipos de pirólisis	Rendimientos de la pirólisis, % (p/p)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gas
Convencional	30	35	35
Rápida	75	12	13
Ultrarrápida	64.25	3.75	31

Fuente: Elaboración propia a partir de [55, 56, 57]

#### 2.6.7.1 Gas

Dependiendo del tipo de pirólisis se producirán cantidades variables de gas. Este gas contiene principalmente CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarburos en el rango C<sub>1-5</sub> (propano, propileno, butano, buteno, pentano, etano, etc.) y es empleado como gas combustible. Se pueden obtener gases combustibles con un poder calorífico medio (MHV por sus siglas en inglés) entre 15-22 MJ/Nm<sup>3</sup> o con un poder calorífico superior (HHV por sus siglas en inglés) entre 4-8 MJ/Nm<sup>3</sup> dependiendo de la carga procesada y de las condiciones operativas de la pirólisis [40, 54, 58].

#### 2.6.7.2 Carbón

El producto sólido de la pirólisis es el carbón, él cual contiene casi 85% de carbono y 3% de hidrógeno, con un poder calorífico superior de 32 MJ/Kg. En la Tabla 2.18 se muestra el análisis típico de un carbón [40, 54].

Tabla 2.18: Análisis próximo y elemental del carbón (% p/p)

	Laboratorio	Planta Piloto
<b>Análisis Próximo</b>		
Materia volátil	18.9	15.4
Carbono fijo	74.4	79.1
Ceniza	6.7	5.5
<b>Análisis Elemental</b>		
C	85.6	81.5
H	2.9	3.1
N	1.3	0.8
S	<0.1	<0.1
O+Ceniza (por diferencia)	10.2	14.6

Fuente: [40]

### 2.6.7.3 Bio-petróleo

El líquido obtenido de la pirólisis se denomina bio-petróleo y puede ser considerada una micro emulsión en la cual la fase continua es una solución acuosa producto de la descomposición de la holocelulosa y pequeñas moléculas provenientes de la descomposición de la lignina. La fase continua estabiliza a la fase discontinua que esta compuesta mayormente de macromoléculas de lignina pirolítica. La estabilización de la micro emulsión se alcanza por los enlaces de hidrogeno y la formación de nanomicelas y micromicelas. La composición química exacta del bio-petróleo depende del tipo de biomasa y de las condiciones operativas del proceso de pirólisis [59, 60].

El bio-petróleo es un líquido de color marrón oscuro, que fluye libremente y dependiendo del tipo de biomasa y del tipo de pirólisis, el color puede variar desde un marrón-rojo oscuro hasta un verde oscuro. El líquido tiene un olor a humo, acre e irritante debido a la presencia de ácidos y aldehídos de bajo peso molecular. Su composición elemental es más parecida a la de la biomasa que al petróleo. El bio-petróleo esta compuesto de moléculas de diferente tamaño líquido más cantidades significativas de agua. A diferencia del petróleo y los combustibles el bio-petróleo contiene un alto porcentaje de oxígeno (45-50% p/p) en forma de diferentes compuestos. Los otros constituyentes mayoritarios identificados son hidroxialdehídos, hidroxicetonas, ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos. Dependiendo de la biomasa de origen el bio-petróleo puede estar compuesto de: 20-25% de agua, 25-30% de lignina pirolítica insoluble en agua, 5-12% de ácidos orgánicos, 5-10% de hidrocarburos no polares, 5-10% de azúcares anhidros y 10-25% de otros compuestos oxigenados. Debido a la gran cantidad de compuestos oxigenados presentes, el bio-petróleo tiene una naturaleza polar y no es miscible con los hidrocarburos pero si absorbe fácilmente más de 35% de agua, pasado ese punto se produce la separación de fases, en la Tabla 2.19 se listan las propiedades típicas del bio-petróleo obtenido por pirólisis de madera [40, 59].

Tabla 2.19: Propiedades típicas del bio-petróleo obtenido por pirólisis de madera

Propiedad física	Valor típico	Comentario
Contenido de agua	25%	El agua proviene de la humedad de la biomasa y la producida por la reacción de pirólisis y no puede ser separada. El rango de valores esta entre 15 a 35%
pH	2.5	El pH bajo proviene de los ácidos orgánicos
Densidad	1.2 kg/l	Muy alto y alrededor de 1.2 kg/l comparado a los combustibles como los destilados medios (Diésel por ejemplo) que están cerca de 0.85 kg/l. El bio-petróleo tiene casi el 40% del contenido energético del diésel en base másica y 60% en base volumétrica
Análisis elemental		Típicamente: C:57%, H: 6%, O: 37%, N: trazas; Ceniza: trazas dependiendo del contenido de carbón
Ceniza	0	Toda la ceniza esta asociada al carbón
Poder calorífico superior (función del contenido de agua)	18 MJ/kg	El bio-petróleo tiene un poder calorífico superior alrededor de 18 MJ/kg así como es producido, con cerca de 25% de agua que no puede ser separada
Viscosidad (a 40 °C y 25% agua)	42 cSt	La viscosidad del bio-petróleo así como es producido varia desde 20 cSt hasta 1000 cSt (a 40 °C) dependiendo de la biomasa, contenido de agua, luz y envejecimiento
Sólidos (carbón)	0.2%	0.1% p/p es un buen nivel y 1% se encuentra a menudo
Residuo de destilación al vacío	50%	No puede ser completamente vaporizado. El calentamiento hasta 100 °C origina la producción de residuo sólido de cerca del 50% p/p del líquido original y el destilado contiene orgánicos volátiles y agua
Apariencia		Típicamente un líquido de color marrón oscuro
Olor		Un característico olor a humo
Miscibilidad		La adición de agua puede ser tolerada hasta alrededor de 35% p/p. El bio-petróleo es miscible con los solventes polares y totalmente inmiscible con los combustibles derivados del petróleo

Fuente: [45]

El bio-petróleo difiere significativamente de los combustibles fósiles (derivados del petróleo) debido a su alta viscosidad, contenido de agua y compuestos oxigenados y a su bajo poder calorífico (Tabla 2.20). La viscosidad es comparable a la de un combustible tipo Residual 6 (R-6) y depende fuertemente del tipo de biomasa empleada como carga, perfil de temperatura en la pirólisis, grado de degradación térmica, grado de craqueo catalítico, contenido de compuestos ligeros y agua. El alto contenido de agua (15-30 % p/p) del bio-petróleo no puede ser fácilmente removido por métodos convencionales como la destilación. El alto contenido de agua también es responsable por la baja densidad energética, aumenta la fluidez y disminuye la viscosidad. Asimismo el contenido de aldehídos, cetonas y otros compuestos que pueden reaccionar vía condensaciones aldólicas durante el almacenamiento o manipuleo para formar moléculas mas grandes originan cambios indeseables en las propiedades físicas, la viscosidad y contenido de agua pueden aumentar mientras que la volatilidad puede disminuir. La variable más importante en este envejecimiento es la temperatura [52, 60].

Tabla 2.20: Propiedades del bio-petróleo comparadas a combustibles fósiles

Propiedad	Bio-petróleo		Combustible	
	Madera	Soya	D-2	R-6
Contenido de agua (% p/p)	15-30	-		0.1
Densidad (kg/l)	1.2	1.11	0.86	0.94
Poder calorífico superior (MJ/kg)	16-19	34	46.7	41
Ceniza (% p/p)	0-0.2		<0.001	0.07
pH	2.5			
Viscosidad a 50 °C (cSt)	11-115	72	2.6	180
Sólidos (% p/p)	0.2-1.0			1
Residuo de destilación (% p/p)	Hasta 50			1
Composición elemental (% p/p)				
C	54-58	68	87.3	87.7
H	5.5-7.0	8	12.0	10.3
O	35-40	14	0	1.2
N	0-0.2	10.8	<0.01	0.5
S	0-0.04		0.1	0.8

Fuente: [52, 60]



## 2.7 Reactores a escala de laboratorio para el estudio de la pirólisis

### 2.7.1 Introducción

La obtención de bio-petróleo hace necesario el desarrollo de un reactor el cual será el corazón del proceso de pirólisis. A escala de laboratorio se ha optado por una serie de diseños que emplean los siguientes tipos de reactor:

- Reactores por lotes (discontinuo)
  - Reactor por lotes convencional
  - Reactor de punto Curie
- Reactores continuos
  - Horno rotatorio
  - Lecho móvil
  - Flujo

En cualquier caso el reactor debe soportar altas tasas de calentamiento, temperaturas moderadas y cortos tiempos de residencia para la fase vapor (a fin de maximizar la producción de líquidos), la elección del tipo de reactor y los sistemas de calentamiento afectan la distribución final de los productos [48].

Los reactores a escala de laboratorio son la base para poder obtener los datos de rendimiento y cinéticos que harán factible el desarrollo de los reactores pilotos, los que finalmente serán escalados a plantas comerciales si es que los estudios demuestran la factibilidad técnica y económica del proceso.

El diseño adecuado del reactor es crucial para el estudio cinético. Cuando no se conocen las velocidades de reacción, se requieren datos experimentales. Para obtener esos datos se prefiere un reactor a escala de laboratorio ya que el diseño así como las condiciones operativas pueden ser elegidas para reducir o eliminar los efectos de la transferencia de masa y calor [61].

## 2.7.2 Reactores por lotes (discontinuos)

### 2.7.2.1 Reactor por lotes convencional

En un reactor por lotes convencional, el reactante es colocado en un recipiente cerrado y pirolizado bajo condiciones de volumen constante. El reactor es normalmente construido de un cristal capaz de resistir altas temperaturas, como el cuarzo o metales como el acero inoxidable. La temperatura se mantiene constante por medio de un horno eléctrico o un baño de metal líquido. Los reactores por lotes son normalmente grandes para manipular diferentes volúmenes de muestra y minimizar los efectos de superficie. Es común que un reactor discontinuo tenga unos pocos cientos de mililitros de capacidad. Su principal desventaja es que la temperatura no es uniforme a lo largo del reactor y que pueden haber volúmenes muertos dentro de él. Sin embargo, el reactor por lotes tiene un mérito definitivo sobre los otros tipos de reactores, el tiempo de reacción puede conocerse con precisión [61].

### 2.7.2.2 Reactor de punto Curie

Este tipo de reactor está basado en un concepto de calentamiento y enfriamiento radicalmente diferente al reactor por lotes convencional. A altas temperaturas (600 a 800 °C), este reactor provee un tiempo de residencia pequeño para la carga alimentada y para el enfriamiento de los productos. Esta técnica fue desarrollada por Simon y Giacobbo [61].

En el punto Curie —la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético— un delgado hilo ferromagnético es recubierto por la muestra a ser pirolizadas (en orden de microgramos de muestra) y luego colocada en un tubo de vidrio de bajo volumen. El tubo de vidrio es puesto en una bobina de inducción de alta frecuencia. Cuando el campo de alta frecuencia es energizado, el hilo ferromagnético se calienta automáticamente y consecuentemente también la muestra, cuando se alcanza el punto Curie el hilo ferromagnético pasa a paramagnético y el consumo de energía de alta

frecuencia se reduce drásticamente y en consecuencia la temperatura del hilo se estabiliza en el punto Curie. Después de un intervalo preciso de tiempo un mecanismo automático rompe el tubo de vidrio y los productos de la pirólisis son enfriados por una corriente de helio frío, la cual también traslada los productos hacia el sistema de detección (GC-MS) para la detección y cuantificación completa de todos los compuestos. Diferentes aleaciones ferromagnéticas tienen diferentes temperaturas de punto de Curie. Por lo tanto, la temperatura de reacción de la pirólisis puede ser controlada mediante el uso de aleaciones con diferentes composiciones, las aleaciones disponibles van desde 300 a 1000 ° C de temperatura de punto Curie [61].

### 2.7.3 Reactores de flujo (continuos)

Para velocidades de reacción más rápidas que los que pueden ser adecuadamente estudiado por los reactores por lotes convencionales, se emplean reactores de flujo. Así, especialmente desde la década de 1970, los reactores tubulares de flujo predominantemente han sido empleados como reactores de laboratorio para estudios de pirólisis de hidrocarburos. Al igual que con los reactores por lotes convencionales, los reactores tubulares se construyen con tubos de cuarzo o metal. El calor se suministra por un horno o un medio que rodea a todo el reactor y la temperatura de la pared del reactor se considera usualmente constante. Si el flujo del gas es turbulento, se supone que no hay mezcla en la dirección de flujo y mezcla completa en la dirección radial. Este tipo de reactor se denomina reactor de flujo pistón [61].

Para los reactores de flujo, el punto clave que requiere atención es el mantenimiento de la idealidad de la operación de flujo pistón. En un laboratorio, es difícil de conseguir debido a que el número de Reynolds es generalmente menor a 100. Por lo tanto, en la práctica existe un perfil de temperatura y de velocidad a lo largo de la sección transversal del tubo, lo que significa que no hay tiempo de residencia único sino más bien una distribución de tiempos de residencia. Entre la región de entrada y de salida del reactor los reactantes pueden viajar una larga distancia antes de alcanzar la temperatura de pared, debido a la deficiente transferencia de calor.

Para mejorar las condiciones de funcionamiento, el diámetro del tubo del reactor de flujo pistón debe ser pequeño para reducir el gradiente de temperatura. Es decir la relación longitud/diámetro del reactor debe ser lo más grande posible de modo que los efectos térmicos a la entrada térmica y salida se minimicen. Asimismo el flujo del gas a través de un reactor tubular experimenta una caída de presión a lo largo de su longitud. Cuando el reactor tubular es largo y el caudal de gas es alto para mantener las condiciones de turbulencia, la caída de presión a lo largo del reactor puede llegar a ser no despreciable, luego se requiere considerar la conservación de la cantidad de movimiento.

#### 2.7.4 Revisión bibliográfica

En la Tabla 2.21, se resume la investigación bibliográfica efectuada para poder realizar el diseño del reactor de pirólisis, de las diferentes configuraciones y tipos de reactor se ha optado por el diseño de un reactor de lecho fijo, de forma cilíndrica, capaz de manipular una masa mayor a los 20 gramos de muestra porque la caracterización fisicoquímica de los productos se hará por medios analíticos convencionalmente aplicados a los combustibles destilados del petróleo. Las desventajas del reactor por lotes de lecho fijo serán compensadas por un medio de calentamiento por zonas a fin de asegurar una distribución uniforme de la temperatura a lo largo del reactor, los volúmenes muertos serán evitados por un mezclado en la dirección axial conseguido gracias a la inyección de una gas inerte o a la succión de una bomba de vacío, que servirá para el doble propósito de crear una atmosfera exenta de oxígeno y mezclar y acarrear los gases producidos en la pirólisis hacia el sistema de condensación.

La revisión de la bibliografía sobre los reactores de pirólisis rápida permite establecer las características y rangos de las dimensiones típicas, de ese modo se puede definir las dimensiones del reactor y el volumen de muestra a manejar. El reactor requiere un sistema de calentamiento específico con un sistema de control capaz de mantener la temperatura objetivo durante el tiempo de la pirólisis.

Tabla 2.21: Reactores a escala para la pirólisis de biomasa

Referencia	Tipo	Forma	Arreglo	Diámetro interno (mm)	Longitud (mm)	Material	Masa muestra (g)	Tipo muestra
[38]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	60	1000	Cuarzo	40	Bagazo de caña de azúcar
[61]		Helicoidal	Vertical	8	118			Gas Oil
[62]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	70	380	SS	150	OPT
[63]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal				5	Bagazo de girasol
[64]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal				1000	Residuo de pintura
[65]	Retorta Heinze	Cilindrica	Horizontal	70		SS 316	30	Cascara Avellana
[65, 66]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	8	900		3 a 5	Cascara avellana, semilla cartamo
[67]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	70	104	SS 316	15	Pino
[68]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	36.7	600	SS 310	21	Cascara arroz
[69]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	36.7	600	SS 310	10	Paja arroz, bagazo de caña, cascara coco
[70]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	60	1200	Cuarzo	30	Lignocelulosa
[71]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	8	800	SS 316	3	Torta semilla algodón
[72]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	76.2	914.4	Acero Carbono	200	Residuo algodón
[73]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal				50	Residuo algodón
[74]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	40	500			Residuo carbonoso
[75]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	152	380	Acero Suave		Residuos llantas, LDP, PVC
[76]	Lecho Fijo	Cilindrica		55	540	SS		Papel usado
[77]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	82	224	SS		Madera pino
[78]	Lecho Fijo	Cilindrica		16.5	426	SS		Alamo

Fuente: Elaboración propia  
SS: Acero inoxidable

Tabla 2.21: Reactores a escala para la pirólisis de biomasa (continuación)

Referencia	Tipo	Forma	Arreglo	Diámetro interno (mm)	Longitud (mm)	Material	Masa muestra (g)	Tipo muestra
[79]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	40.6	604.5	SS		Bagazo de caña de azúcar
[80]	Lecho Fijo	Cilindrica		8	900	SS 316		Residuos tabaco
[81]	Lecho Fijo			76.2		SS	25	Bagazo de caña de azúcar
[82]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	25	900	SS 316	5	Residuo de te
[83, 84]	Lecho Fijo	Cilindrica		17	95.1			Tallos tabaco, pino amarillo, cascaras frutos secos
[85]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	44.5	260		10	Residuos electronicos
[86]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	60	210	SS	100	Semillas de cereza
[87]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	125	500	SS	150-200	Residuos de aceite de palma (OPS, PKC)
[88]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal			SS	30	Bagazo caña azúcar brasileño
[89]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	100	500	SS	200	Bagazo de caña de azúcar
[90]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	80	350	SS	10	Laurel
[91]	Lecho Fijo	Cilindrica	Horizontal	76	500		50	Algas fermentadas
[92]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	30	350	Vidrio	15	Residuos pino y LDPE, PP, PS
[93]	Lecho Fijo	Cilindrica		11	800	SS 310	5	Semillas de albaricoque
[94]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	60	210	SS	117	Torta de soya, torta de girasol
[95]	Lecho Fijo	Cilindrica		55	540	SS		Achnatherfm splendens
[96]	Lecho Fijo	Cilindrica	Vertical	45	460	SS	50 a 100	Residuo palma (PKC) y mandioca

SS: Acero inoxidable

Fuente: Elaboración propia

### **CAPÍTULO 3**

#### **HIPÓTESIS, VARIABLES Y OBJETIVOS**

##### 3.1 Hipótesis

La pirólisis rápida de la biomasa de palma aceitera y caña de azúcar permitirá obtener bio-petróleo en rendimientos mayores a 40% en peso respecto a la carga alimentada al proceso en condiciones específicas de presión, temperatura, velocidad de calentamiento y tipo de biomasa.

##### 3.2 Variables

Variable independiente: Biomasa de palma aceitera y caña de azúcar tratada mediante la pirolisis rápida.

Variable dependiente: Rendimiento en bio-petróleo.

Variable interviniente: Efecto de la presión de vacío.  
Efecto de la temperatura.  
Efecto de la velocidad de calentamiento.  
Efecto de la carga a pirolizar.

##### 3.3 Objetivo general

Determinar el rendimiento en bio-petróleo al efectuar la pirólisis rápida de la biomasa de palma aceitera (racimos de frutos vacíos), bagazo de caña de azúcar y sus mezclas.

##### 3.4 Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones de presión, temperatura y velocidad de calentamiento que maximicen el rendimiento de bio-petróleo en la pirólisis rápida de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV).

2. Determinar las condiciones de presión, temperatura y velocidad de calentamiento que maximicen el rendimiento de bio-petróleo en la pirólisis rápida del bagazo de la caña de azúcar.
3. Comprobar ambos resultados.
4. Determinar el efecto en el rendimiento de bio-petróleo al realizar la copirólisis de los RFV y el bagazo a las condiciones de maximización de bio-petróleo.
5. Caracterizar los productos obtenidos (bio-petróleo y carbón) a fin de evaluar su calidad como combustible.

### 3.5 Matriz de consistencia

En la Tabla 3.1 se muestra la matriz de consistencia de la investigación.



Tabla 3.1.: Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA	POBLACIÓN
<p>El presente trabajo plantea aprovechar la biomasa de la palma africana y de la caña de azúcar para la producción de bio-petróleo a través de la conversión termoquímica denominada pirólisis rápida, buscándose determinar: ¿Cuál será el rendimiento en la obtención de biopetróleo por pirólisis rápida de la biomasa de palma africana y caña de azúcar?</p>	<p><b>Objetivo general</b> Determinar el rendimiento en bio-petróleo al efectuar la pirólisis rápida de la biomasa de palma aceitera (racimos de frutos vacíos), bagazo de caña de azúcar y sus mezclas.</p> <p><b>Objetivos específicos</b> *Determinar las condiciones de presión, temperatura y velocidad de calentamiento que maximicen el rendimiento de bio-petróleo en la pirólisis rápida de los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV). *Determinar las condiciones de presión, temperatura y velocidad de calentamiento que maximicen el rendimiento de bio-petróleo en la pirólisis rápida del bagazo de la caña de azúcar. *Comprobar ambos resultados. *Determinar el efecto en el rendimiento de bio-petróleo al realizar la copirólisis de los RFV y el bagazo a las condiciones de maximización de bio-petróleo. *Caracterizar los productos obtenidos (bio-petróleo y carbón) a fin de evaluar su calidad como combustible.</p>	<p>La pirólisis rápida de la biomasa de palma aceitera y caña de azúcar permitirá obtener bio-petróleo en rendimientos mayores a 40% en peso respecto a la carga alimentada al proceso en condiciones específicas de presión, temperatura, velocidad de calentamiento y tipo de biomasa.</p>	<p><b>Variable independiente</b> Biomasa de palma aceitera y caña de azúcar tratada mediante la pirólisis rápida.</p> <p><b>Variable dependiente</b> Rendimiento en biopetróleo.</p> <p><b>Variable interviniente</b> Efecto de la presión de vacío Efecto de la temperatura Efecto de la velocidad de calentamiento Efecto de la carga a pirolizar</p>	<p><b>Tipo de investigación</b> Experimental</p> <p><b>Diseño experimental</b> Experimental puro (escala de laboratorio)</p>	<p>La población es la biomasa de caña de azúcar (bagazo) y la biomasa de palma aceitera (racimos de frutos vacíos de palma aceitera)</p> <p><b>Muestra</b> Diez kilos de bagazo fueron proporcionados por Agro Industrial Paramonga S. A. A. (AIPSA) la cual maneja una planta de producción de azúcar de caña ubicada en Paramonga (Lima, Perú).</p> <p><b>Muestra</b> Cincuenta kilos de RFV se obtuvieron de una plantación particular de la zona de Tarapoto (Dpto. de San Martín, Perú)</p> <p><b>Muestra</b> Mezclas de bagazo y RFV</p>

Fuente: elaboración propia

## **CAPÍTULO 4**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### 4.1 Caracterización de los materiales

Para los experimentos de pirólisis se trabajó con racimos de frutos vacíos (RFV) de palma aceitera y bagazo de caña de azúcar (bagazo). Cincuenta kilos de RFV se obtuvieron de una plantación particular de la zona de Tarapoto (Dpto. de San Martín, Perú) y diez kilos de bagazo fueron proporcionados por Agro Industrial Paramonga S.A.A. (AIPSA) la cual maneja una planta de producción de azúcar de caña ubicada en Paramonga (Lima, Perú). Ambas muestras de biomasa (RFV y bagazo) se recibieron húmedas y se procedió al secado hasta una humedad menor al 10%, a partir de ese punto es necesario reducir la muestra hasta un tamaño de partícula menor a 2 mm y posteriormente pulverizarlo hasta un tamaño de malla N° 20 (850 µm), para ello se siguió el protocolo: “Preparación de Muestras Para Análisis Composicional” Método A del NREL (NREL/TP-510-42620) (anexo A). El diagrama de flujo de la caracterización de la biomasa se muestra en la Figura 4.1.

1. Preparación de muestras para el análisis composicional, método A.
2. Submuestreo para definir submuestras representativas del lote que ha sido reducido a un tamaño de partícula menor a 0.85 mm. Se establece que la mejor aproximación para el submuestreo es el método del “Cono Sectorial de Papel” (anexo B).
3. Se realizara el análisis próximo de las submuestras, lo cual significa realizar los siguientes análisis:
  - a. Contenido de humedad (ASTM E1756)
  - b. Ceniza (ASTM E1755)
  - c. Contenido de materia volátil (ASTM E872)
  - d. Contenido de carbono fijo (por diferencia)
  - e. Poder calorífico (ASTM D2015)
  - f. Densidad (ASTM E873)
4. Estimar la composición elemental a partir de las correlaciones empíricas.

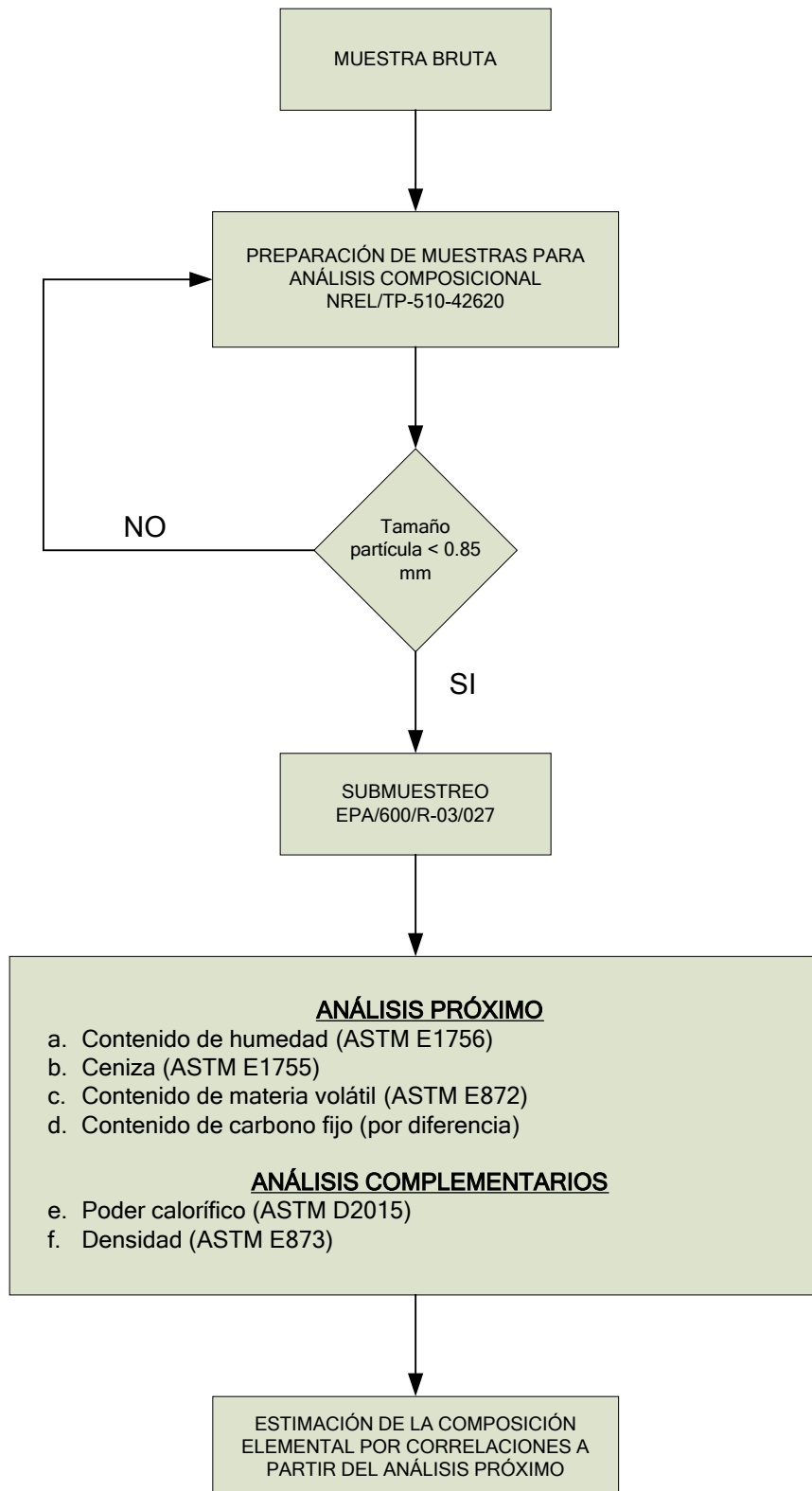


Figura 4.1: Diagrama de flujo de la caracterización de la biomasa

Fuente: Elaboración propia

- .- Contenido de humedad (ASTM E1756): 0.5 a 2 g de biomasa pulverizada a un tamaño menor a 0.85 mm se coloca en un horno a  $105 \pm 3$  °C por un mínimo de 4 horas, se retira y lleva a peso constante. La humedad obtenida esta en base así como es determinado.
- .- Ceniza (ASTM E1755): 0.5 a 2 g de biomasa pulverizada a un tamaño menor a 0.85 mm, se quema y luego se calcina en una mufla a  $575 \pm 25$  °C durante 6 horas hasta peso constante. La ceniza obtenida esta en base así como es determinado.
- .- Contenido de materia volátil (ASTM E872): 1 g de biomasa pulverizada a un tamaño menor a 0.85 mm, se calcina en una mufla a  $950 \pm 50$  °C por 7 minutos, se enfría y pesa. El porcentaje de peso perdido menos el porcentaje de humedad es igual al porcentaje de materia volátil.
- .- Contenido de carbono fijo (por diferencia): el contenido porcentual de carbono fijo se obtiene por diferencia si se conoce el % de Materia Volátil, % de Ceniza y % de humedad.
- .- Poder calorífico (ASTM D2015): 0.5 a 1 g de biomasa pulverizada a un tamaño menor a 0.85 mm se quemar en una bomba calorimétrica adiabática (Parr 1341) bajo condiciones controladas. El poder calorífico superior se calcula a partir de las observaciones de temperatura hechas antes y después de la combustión. El poder calorífico superior obtenido esta en base así como es determinado.
- .- Densidad aparente (ASTM E873): en los materiales heterogéneos la densidad depende del grado de compactación del material, del tamaño y contenido de humedad de la partícula. A una muestra pesada se le determina el volumen en recipientes normalizados tras ser golpeados para lograr una compactación estandarizada. La densidad obtenida esta en base así como es determinado.

- Composición elemental: a partir de los resultados del Análisis Próximo (% Materia Volátil, %Carbono Fijo, %Ceniza) se puede estimar la composición elemental (%C, %H, %N y %O) de una muestra de biomasa. Shen [1] y Parikh [2] independientemente han desarrollado correlaciones que permiten establecer la composición elemental a partir del análisis próximo. La correlación de Shen considera el efecto del % de ceniza y la correlación de Parikh no. Ambas correlaciones tienen resultados prácticamente iguales en el % de C, en el %H y %O la correlación de Parikh es entre 1.31% a 1.98% mayor a los resultados obtenidos con la correlación de Shen. Para el presente trabajo se empleará la correlación de Shen porque considera el efecto del % de ceniza en la determinación de la composición elemental. Todos los datos son % p/p en base seca y los resultados están en % p/p en base seca.

$$C = 0.635CF + 0.460MV - 0.095CENIZA \quad \text{Ecuación 1}$$

$$H = 0.059CF + 0.060MV - 0.010CENIZA \quad \text{Ecuación 2}$$

$$O = 0.340CF + 0.469MV - 0.023CENIZA \quad \text{Ecuación 3}$$

CF: Carbono Fijo, % p/p en base seca

MV: Materia Volátil, % p/p en base seca

#### 4.1.1 Racimos de frutos vacíos de la palma aceitera (RFV)

Las muestras de RFV se desmembraron manualmente y luego se secaron al aire (en un lugar cubierto) hasta que tuvieran un contenido de humedad menor al 10%. Seguidamente se procedió a molerlos en un molino de cuchillas hasta un tamaño de malla N° 20 (850 µm). Para las pruebas de caracterización se tomaron submuestras representativas (anexo B) del material molido. Los resultados de la caracterización (análisis próximo, poder calorífico y densidad aparente) se muestran en la Tabla 4.1.

Figura 4.2: Tratamiento de los RFV



Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.1: Caracterización de los Racimos de Frutos Vacíos de la Palma Aceitera

Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	392.02	Tamaño partícula (µm)	850
Poder Calorífico (MJ/kg)	18.72		
Análisis Próximo (% p/p)		Composición Elemental (% p/p)	
Materia Volátil	83.5266	C	43.4265
Ceniza	4.8865	H	5.7279
Humedad	9.4114	O	43.9363
Carbono Fijo	2.1756		

Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.2 Bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar se seco al aire (en un lugar cubierto) hasta que tuviera un contenido de humedad menor al 10%. Luego se procedió a molerlos en un molino de cuchillas hasta un tamaño de malla N° 20 (850 µm). Para las pruebas de caracterización se tomaron submuestras representativas (anexo B) del material molido. Los resultados de la caracterización (análisis próximo, poder calorífico y densidad aparente) se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Caracterización del Bagazo de caña de azúcar

Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	176.46	Tamaño partícula (µm)	850
Poder Calorífico (MJ/kg)	17.67		
Análisis Próximo (% p/p)		Composición Elemental (% p/p)	
Materia Volátil	81.6188	C	44.1907
Ceniza	4.2475	H	5.7595
Humedad	9.9712	O	43.9823
Carbono Fijo	4.1626		

Fuente: Elaboración propia

Figura 4.3: Tratamiento del Bagazo

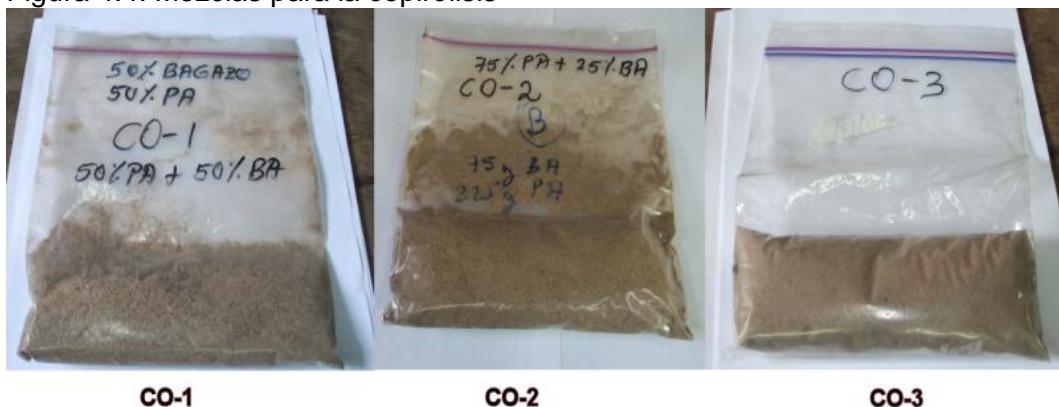


Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.3 Mezclas de RFV y Bagazo

El RFV y el bagazo secos y molidos a un tamaño de malla N° 20 (850  $\mu$ m) se mezclaron en diferentes proporciones para preparar las muestras para la copirólisis. La mezcla CO-1 contiene 50% p/p de RFV (racimos de frutos vacíos de palma aceitera) y 50% p/p de bagazo, la mezcla CO-2 contiene 75% p/p de RFV y 25% p/p de bagazo y la mezcla CO-3 contiene 25% p/p de RFV y 75% p/p de bagazo. Para las pruebas de caracterización se tomaron submuestras representativas (anexo B) del material mezclado. Los resultados de la caracterización (análisis próximo, poder calorífico y densidad aparente) se muestran en las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5.

Figura 4.4: Mezclas para la copirólisis



Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.3: Caracterización de la muestra CO-1  
(Mezcla de 50 % RFV y 50 % Bagazo)

Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	323.72	Tamaño partícula (µm)	850
Poder Calorífico (MJ/kg)	17.96		
Análisis Próximo (% p/p)		Composición Elemental (% p/p)	
Materia Volátil	82.5727	C	43.8684
Ceniza	4.5670	H	5.7441
Humedad	9.4108	O	43.9284
Carbono Fijo	3.4495		

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.4: Caracterización de la muestra CO-2  
(Mezcla de 75 % RFV y 25 % Bagazo)

Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	354.63	Tamaño partícula (µm)	850
Poder Calorífico (MJ/kg)	18.08		
Análisis Próximo (% p/p)		Composición Elemental (% p/p)	
Materia Volátil	83.1909	C	43.9194
Ceniza	4.3178	H	5.7581
Humedad	9.5513	O	44.1320
Carbono Fijo	2.9400		

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.5: Caracterización de la muestra CO-3  
(Mezcla de 25 % RFV y 75 % Bagazo)

Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	313.60	Tamaño partícula (µm)	850
Poder Calorífico (MJ/kg)	19.48		
Análisis Próximo (% p/p)		Composición Elemental (% p/p)	
Materia Volátil	82.0957	C	44.2603
Ceniza	4.0841	H	5.7691
Humedad	9.8312	O	44.1009
Carbono Fijo	3.9889		

Fuente: Elaboración propia

## 4.2 Reactivos

Todos los reactivos empleados son de grado analítico. Para la etapa de la caracterización del bio-petróleo se empleo acetona (Baker) y alcohol etílico (Fermont) como solventes de extracción, n-pentano (Baker) para la obtención de solubles y xileno (Fisher) para la determinación del contenido de agua. Todos los reactivos con una pureza mínima de 99%.



### 4.3 Equipo experimental

A continuación, se listan y menciona las características de los equipos que se emplearon para realizar el proceso experimental y el tratamiento y caracterización de los productos obtenidos en la pirólisis de la biomasa.

#### 4.3.1 Reactor

En función de la revisión bibliográfica realizada en 2.7.4 se establece que el reactor para la pirólisis rápida será de tipo cilíndrico en acero inoxidable con un diámetro interior de 50 mm y una longitud de 600 mm, un extremo será roscado para acomodar una tapa lateral desmontable. La tapa lateral en acero inoxidable con un diámetro externo de 59 mm contara con una tubería central de salida de 6.35 mm ( $\frac{1}{4}$  pulgadas) para extraer los productos de reacción y conectar el reactor al sistema de condensación de gases. El otro extremo del reactor esta sellado por una tapa soldada, que en la parte superior contara con dos orificios, el central con un diámetro de 6.35 mm ( $\frac{1}{4}$  pulgadas) para conectar el sistema de acarreo de gases y el lateral con un diámetro de 3.175 mm ( $\frac{1}{8}$  pulgadas) para la termocupla. En caso de no usarse las perforaciones serán cerradas con un tapón. En la Figura 4.5 se muestra un esquema del reactor.

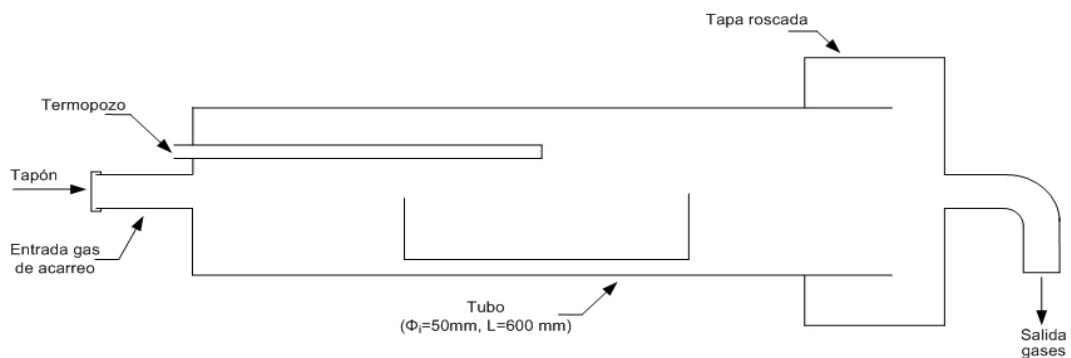


Figura 4.5: Esquema del reactor de pirólisis

Fuente: Elaboración propia



Figura 4.6: Reactor de pirólisis y accesorios

Fuente: Elaboración propia

#### 4.3.2 Sistema de calentamiento

Se tuvo que diseñar y construir una mufla eléctrica cilíndrica con tapas desmontables en ambos extremos para acomodar adecuadamente el reactor de pirólisis y que permita el armado y desarmado rápido del sistema. La mufla funciona a 220 V y tiene una potencia de 2.2 Kw. Asimismo esta dotada de una termocupla tipo K y un sistema electrónico PID —Autonics TZN4S— para la lectura y control de la temperatura.

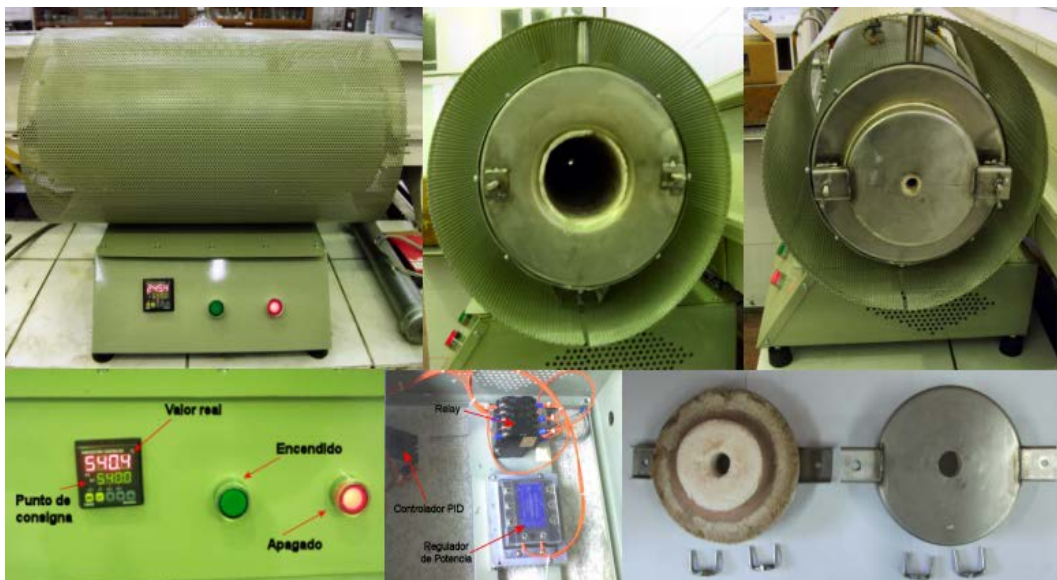


Figura 4.7: Vistas del sistema de calentamiento

Fuente: Elaboración propia

### 4.3.3 Sistema de condensación

A la salida del reactor se le empata una reducción de 6.35 mm (1/4 pulgadas) a 3.175 mm (1/8 pulgadas) y se conecta un tubo de aluminio que ingresa al sistema de condensación formado por cinco kitsatos conectados en serie y sumergidos en un solución de agua y etilen glicol para mantener el baño a 0 °C. La temperatura se controla de modo manual cambiando el anticongelante según varíe esta.

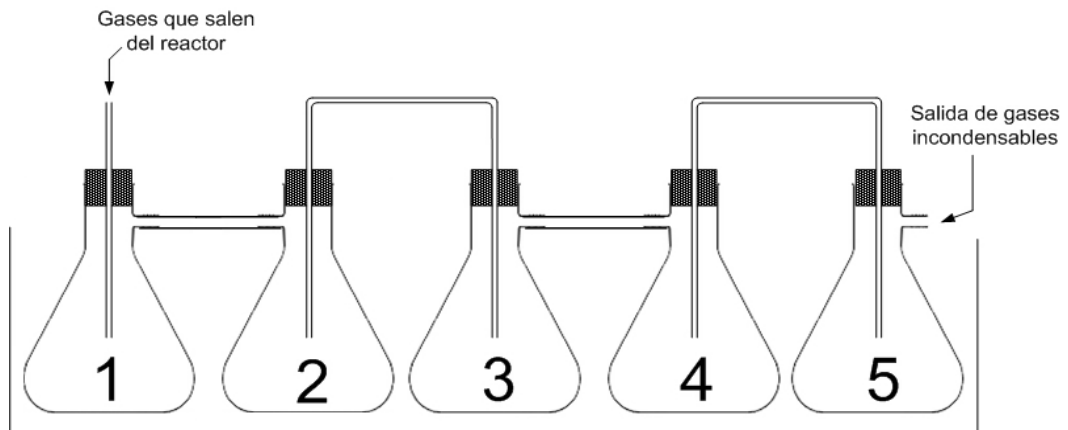


Figura 4.8: Esquema del sistema de condensación de los gases de pirólisis

Fuente: Elaboración propia



Figura 4.9: Sistema de condensación de los gases de pirólisis

Fuente: Elaboración propia

#### 4.3.4 Sistema de acarreo de los gases de pirólisis

Para que las reacciones de pirólisis ocurran es necesario tener una atmosfera deficitaria en oxígeno, un mecanismo es inyectar un gas de acarreo como el nitrógeno para saturar de gas inerte al reactor de pirólisis, otro modo es hacer vacío y retirar rápidamente los gases de pirólisis para tener un tiempo de residencia mínimo. Se ha optado por el segundo método pues implica un menor uso de equipos y consumibles. Para tal fin se ha empleado una bomba de vacío Gast modelo DOA P104-AA.

#### 4.3.5 Tratamiento de gases generados

A la salida del sistema de condensación los gases incondensables pasan por un filtro de algodón para retener partículas y volátiles si los hubiera y evitar un malfuncionamiento de la bomba de vacío, en la descarga de la bomba se ha conectado dos frascos lavadores para limpiar el gas y después descargarlos a la atmosfera.

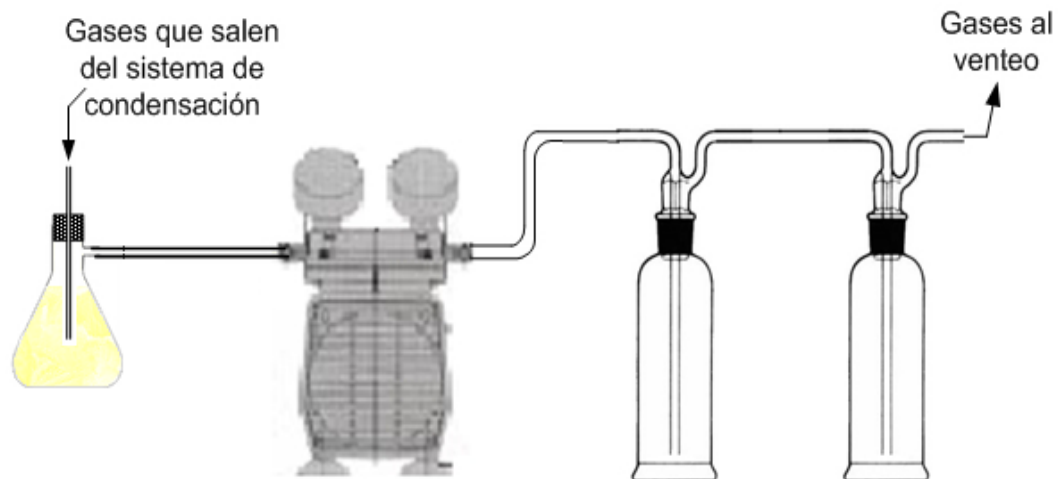


Figura 4.10: Sistema de tratamiento de gases generados

Fuente: Elaboración propia

#### 4.4 Equipos auxiliares

Para la pesada de la muestra se empleó una balanza Ohaus modelo Scout SE601F capaz de leer hasta 0.1 g y para el resto de las pesadas analíticas se empleó una balanza Ohaus modelo Adventurer AR1530 capaz de leer hasta 0.001 g.



Figura 4.11: Balanzas Ohaus  
Fuente: Elaboración propia

Para el análisis próximo, densidad y poder calorífico de las muestras se utilizaron los equipos que especifica la norma aplicada. Para el análisis físico — Poder calorífico, Punto de Fluidez, Densidad, pH, Contenido de sólidos, Contenido de agua, Ceniza, Viscosidad y Azufre— de los productos (bio-petróleo y carbón) se aplicaron ensayos normalizados por ASTM y los equipos utilizados son los que menciona la norma empleada. Específicamente para el caso del azufre se usó un analizador Horiba modelo SLFA-1100H. En el caso del análisis instrumental se empleó un espectrofotómetro Shimadzu IRAffinity-1.



Figura 4.12: Espectrofotómetros de fluorescencia e IR  
Fuente: Elaboración propia

## 4.5 Métodos

### 4.5.1 Procedimiento experimental de la pirólisis

La pirólisis de los racimos de frutos vacíos (RFV) de palma aceitera, bagazo de caña de azúcar (bagazo) y sus mezclas se llevaron a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable, el cual se inserta dentro de un horno eléctrico cilíndrico construido específicamente para esta tarea. La secuencia de operación es:

#### Operaciones previas

1. Se pesa el portamuestra, tapa del reactor, kitasatos, manguera y conexiones del sistema de condensación.
2. Se pesa aproximadamente 50 g de muestra, se colocan en el portamuestra y luego se introduce en el reactor, de modo tal que quede en el centro del mismo.
3. Se coloca la tapa del reactor, y se prueba que este completamente sellado conectándolo a una bomba de vacío.
4. Se introduce el reactor en el horno, colocándolo de modo tal que el reactor con el portamuestra quede centrado, se ajustan las tapas laterales, se acopla la termocupla y se vuelve a probar que el sistema este sellado conectándolo a una bomba de vacío. El reactor no debe tocar las paredes del horno
5. Se ensambla el sistema de condensación, se prueba su estanqueidad con la bomba de vacío y seguidamente se conecta a la salida del reactor.
6. Se coloca una manta de calentamiento entre la salida del reactor y el sistema de condensación para mantener todas esas conexiones a 200 °C y evitar la condensación de gases. El control de temperatura (On/Off) es independiente del control de temperatura del reactor.
7. Se conecta el sistema de acarreo con la salida del sistema de condensación y con el sistema de tratamiento de gases. Todo queda listo para iniciar el experimento.

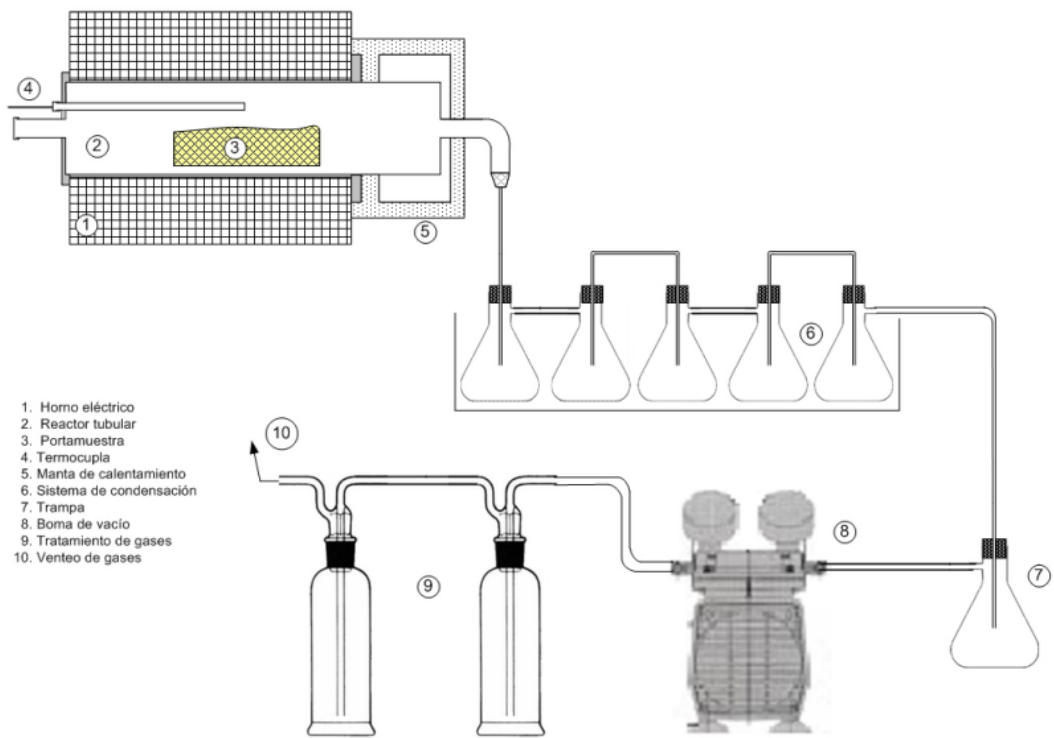


Figura 4.13: Esquema del ensamble de los equipos para el experimento de pirólisis  
Fuente: Elaboración propia

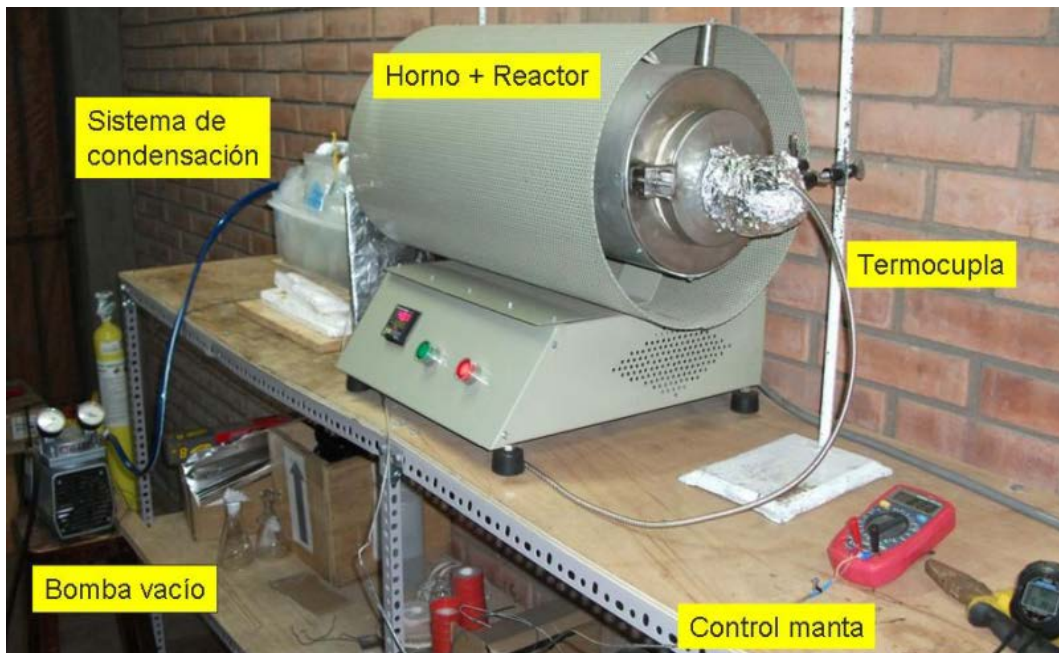


Figura 4.14: Ensamble de los equipos para el experimento de pirólisis  
Fuente: Elaboración propia

### Experimento de pirólisis

1. Se enciende la bomba de vacío y se la hace funcionar por 1 hora para tener una atmosfera baja en oxígeno y estabilizar el sistema. La presión se debe mantener constante después de 15 minutos.
2. Se establece la temperatura de pirólisis en el control de temperatura del horno.
3. Se enciende la manta de calentamiento y se fija la temperatura en 200 °C.
4. Se enciende el horno, a partir de ese momento se registran datos de temperatura del horno, temperatura de la manta de calentamiento, temperatura del baño en el sistema de condensación, presión de vacío. Todo el experimento dura aproximadamente 120 minutos.
5. Una vez apagado el horno se deja enfriar el sistema por otros 120 minutos manteniendo la bomba de vacío y la manta de calentamiento en operación.
6. Se desconecta el sistema de condensación, se limpian y pesan todos sus componentes.
7. Se retira el reactor del horno, se vuelve a conectar al sistema de acarreo de gases y se deja enfriar por 60 minutos, en ese tiempo el reactor y portamuestra llegan a temperatura ambiente.
8. Se desensambla el reactor, se retira el portamuestra y se pesa. Idénticamente se pesan la tapa y sus conexiones.

### Tratamiento de los productos

1. Los líquidos obtenidos se recolectan para análisis posterior, todas las conexiones se lavan con solvente (etanol), se recupera el solvente en un rotaevaporador y los líquidos se almacenan en una botella ámbar y se mantienen refrigerados hasta su análisis.
2. Los residuos sólidos de la pirólisis (carbón) se retiran del portamuestra después de pesados, se empacan en papel aluminio y se guardan en una bolsa ziploc para su análisis posterior.



- Los gases se lavaron con agua y se enviaron al sistema de venteo del laboratorio



Figura 4.15: Productos líquidos de la pirólisis  
Fuente: Elaboración propia



Figura 4.16: Producto sólido (carbón) de la pirólisis  
Fuente: Elaboración propia

Todos los experimentos de pirólisis se corrieron por triplicado para obtener fiabilidad estadística en los resultados.

En promedio un experimento completo toma unas seis horas, entre el ensamblaje, prueba de estanqueidad, pirólisis, desensamblaje, tratamiento y almacenamiento de muestras y limpieza final de los equipos para la próxima secuencia.

## 4.5.2 Evaluación de los parámetros de la pirólisis

### 4.5.2.1 Efecto de la presión de vacío

La primera serie de experimentos se realizó para determinar el efecto de la presión de vacío sobre los rendimientos de bio-petróleo en la pirólisis. Para cada experimento se empleó 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —RFV— que fueron colocados en el reactor. Se varió la presión de vacío entre 22 a 13 KPa abs. La temperatura objetivo fue de 500 °C y se mantuvo constante en toda la serie experimental, la velocidad de calentamiento promedio fue de 9 °C/min. Al final del proceso se pesó el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia.

### 4.5.2.2 Efecto de la temperatura

La segunda serie de experimentos se realizó para determinar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre los rendimientos de los productos de la pirólisis. Para cada experimento se empleó 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —RFV y bagazo independientemente— que fueron colocados en el reactor. Se elevó la temperatura a una velocidad de calentamiento promedio de 9 °C/min hasta la temperatura final de 300, 400, 500, 600 y 700 °C dependiendo de la carga. Basados en los resultados obtenidos en la primera serie de experimentos, la presión de la pirólisis en esta serie experimental se mantuvo alrededor de 14 KPa abs. Para cada temperatura se realizaron tres corridas para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Al final del proceso se pesó el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia.

### 4.5.2.3 Efecto de la velocidad de calentamiento

La tercera serie de experimentos se realizó para determinar el efecto de la velocidad de calentamiento sobre los rendimientos de los productos de la pirólisis. Para cada experimento se empleó 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —RFV y bagazo independientemente— que fueron colocados en el reactor. Se trabajó a diferentes regímenes de velocidad de

calentamiento de 5 y 9 °C/min, la temperatura y presión de pirólisis se mantuvieron a 500 °C, 600 °C y 14 kPa abs respectivamente. Para cada velocidad de calentamiento se realizaron tres corridas para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Al final del proceso se pesó el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia.

#### 4.5.2.4 Efecto de la carga a pirolizar

La cuarta serie de experimentos se realizó para determinar el efecto de la copirólisis sobre los rendimientos y calidad de los productos de la pirólisis. Para cada experimento se empleó 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850 µm —mezclas de RFV y bagazo— que fueron colocados en el reactor. Se elevó la temperatura a una velocidad de calentamiento promedio de 9 °C/min hasta la temperatura final de 300, 400, 500, 600 y 700 °C. Basados en los resultados obtenidos en la primera serie de experimentos, la presión de la pirólisis en esta serie experimental se mantuvo alrededor de 14 KPa abs. Para cada temperatura se realizaron tres corridas para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Al final del proceso se pesó el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia.

Tabla 4.6: Mezclas de RFV y Bagazo

<b>Mezcla</b>	<b>RFV</b>	<b>Bagazo</b>
CO-1	50%	50%
CO-2	75%	25%
CO-3	25%	75%

Fuente: Elaboración propia

#### 4.6 Caracterización del bio-petróleo

La caracterización del bio-petróleo se realiza para medir sus propiedades como si fuera un combustible o petróleo, se emplearon las pruebas estandarizadas por ASTM para determinar: poder calorífico, punto de fluidez, densidad, contenido de agua, ceniza, viscosidad y azufre. Adicionalmente se determinó el pH y el contenido de sólidos. La composición química del bio-

petróleo se investigo empleando la técnica analítica de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.6.1 Contenido de agua (ASTM D95)

Se requiere conocer el contenido de agua del bio-petróleo para poder estimar su calidad y rendimiento como combustible. Dos mililitros de bio-petróleo se calientan a reflujo con un disolvente inmiscible en agua (xileno), que co-destila con el agua en la muestra. El solvente condensado y el agua se separan continuamente en una trampa, el agua sedimenta en la sección graduada de la trampa y el disolvente retorna al balón. El contenido de agua se expresa como % (v/v).

#### 4.6.2 Punto de fluidez (ASTM D97)

El punto de fluidez de un combustible indica la menor temperatura a la cual el combustible puede ser bombeado. El limite superior de bombeabilidad esta alrededor de los 600 cSt [3]. El punto de fluidez se determino empleando el ensayo ASTM D97. Para ello una muestra de bio-petróleo precalentado fue enfriada a una velocidad específica y examinada a intervalos de 3°C para ver sus características de flujo. La menor temperatura a la cual se observa movimiento, será registrada como el punto de fluidez.

#### 4.6.3 Poder calorífico (ASTM D240)

El poder calorífico de un combustible es la cantidad de calor producido cuando este se quema completamente. Se determina empleando una bomba calorimétrica. El poder calorífico superior o bruto considera al agua en estado líquido y el poder calorífico inferior o neto considera al agua como vapor. Luego la diferencia entre estos dos valores es igual al calor de vaporización del agua formada en la combustión del combustible.

Se midió el poder calorífico superior (bruto) del bio-petróleo pesando una muestra de un gramo y quemándola en un calorímetro adiabático Parr modelo

1341, con oxígeno a alta presión bajo condiciones controladas. El poder calorífico superior se calcula a partir de observaciones de la temperatura antes, durante y después de la combustión, realizado las correcciones necesarias por la transferencia de calor y formación de productos (termoquímicos).

#### 4.6.4 Viscosidad (ASTM D445)

La viscosidad es la medida de la resistencia de un líquido a fluir. Esta propiedad es importante para el transporte (bombeo) y combustión (inyección del combustible). La viscosidad cinemática se puede determinar empleando tubos capilares Cannon-Fenske o Ubbelohde calibrados sumergidos en un baño isotérmico cuidadosamente controlado. Para ello se mide el tiempo que necesita un volumen fijo de bio-petróleo para que fluya por gravedad a través del capilar del viscosímetro. La viscosidad cinemática es el producto del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro. Todas las determinaciones se realizaron a 40°C.

#### 4.6.5 Ceniza (ASTM D482)

Conocer el contenido de ceniza es importante para el uso del bio-petróleo como combustible. La ceniza se origina partir de compuestos solubles en el agua o el bio-petróleo, compuestos metálicos o suciedad y productos de la oxidación. Para determinar el contenido de ceniza se colocó en un crisol de porcelana una cantidad de bio-petróleo previamente pesada, luego se enciende y se deja quemar hasta que solo quedan el carbón y las cenizas. El residuo carbonoso se reduce a ceniza por calentamiento en una mufla a 775 °C, se enfrió y se pesó. La diferencia de masa es el contenido de ceniza la cual se expresa como un % (p/p) respecto a la masa inicial.

#### 4.6.6 Azufre (ASTM D4294)

La calidad del bio-petróleo se relaciona con la cantidad de azufre presente. Conocer la concentración de azufre es necesario para fines de procesamiento y obtención de productos derivados que cumplan

especificaciones de calidad. Para determinar el contenido de azufre se coloca una muestra de bio-petróleo en un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X (XRF). En general, los sistemas XRF consisten de una fuente de radiación de excitación (un tubo de rayos X o un isótopo radioactivo), un medio para detectar los rayos X secundarios procedentes de la muestra y para determinar su energía o longitud de onda, y una visualización del resultado espectral. La intensidad de los rayos X secundarios a determinadas energías o longitudes de onda se correlaciona con la concentración elemental en la muestra. Previamente se calibra con patrones de azufre en el rango de interés. La concentración de azufre se expresa en % (p/p).

#### 4.6.7 Densidad (ASTM D5002)

La densidad tiene poca significación respecto a las propiedades de quemado pero si es necesaria para realizar las conversiones de masa a volumen a una temperatura de referencia. La densidad del bio-petróleo se determino con un densímetro Anton Paar modelo DMA 35N, aproximadamente 0.7 ml de la muestra de bio-petróleo crudo se introduce en un tubo de muestra de oscilación y el cambio en la frecuencia de oscilación causada por el cambio en la masa del tubo se utiliza junto con los datos de calibración para determinar la densidad de la muestra a 15 °C en g/ml.

#### 4.6.8 pH (ASTM E70)

A fin de estimar la corrosividad del bio-petróleo se midió el pH empleando un pH-metro Hanna Instruments modelo HI-255. El electrodo se sumergió directamente en la muestra de bio-petróleo. El valor leído es el pH de la muestra.

#### 4.6.9 Contenido de sólidos

El contenido de sólidos en el bio-petróleo es un indicador de las emisiones cuando sea empleado como combustible y de la presencia de promotores del envejecimiento de los productos durante el almacenamiento. Una muestra de bio-petróleo (1 a 2 g) se pesa y disuelve en 100 ml de etanol, luego

la solución se filtra a través de un filtro con un diámetro de 47 mm y tamaño de poro de 1  $\mu\text{m}$ . Luego se seca al aire y finalmente se coloca en una estufa a 105 °C por 30 minutos, se enfría en un desecador y se pesa. El contenido de sólidos se expresa como % (p/p) respecto a la muestra.

#### 4.6.10 Análisis FTIR

El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física específica y característica. Entonces el espectro infrarrojo se puede emplear como una “huella digital” para identificar un compuesto desconocido comparando con los espectros conocidos o de referencia. En ausencia de una base de datos de espectros aun es posible realizar una interpretación básica considerando que los grupos funcionales en la molécula tienen espectros de absorción característicos.

Se investigo la presencia de grupos funcionales en el bio-petróleo empleando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), IRAffinity-1 (Shimadzu Corp.) unido al software IRsolution versión 1.5, adicionalmente se empleo la librería de compuestos orgánicos de Nicodom Ltd. Previamente un gramo de muestra de bio-petróleo fue extraída en 50 ml de n-pentano, se decanto y filtro para separar los solubles en n-pentano los cuales fueron recogidos y colocados en frascos herméticos y se almacenaron a 4°C hasta antes del análisis FTIR. La fracción insoluble vienen a ser los asfáltenos, la cual fue pesada para la caracterización posterior.

Un pequeño volumen de la fracción de bio-petróleo soluble en n-pentano se coloco en una celda de cloruro de sodio (NaCl), la cual fue previamente escaneada como *background*. Se midió el espectro FTIR en el rango de 400 a 4600  $\text{cm}^{-1}$ , con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , el número de lecturas registradas fue de 5 para cada muestra. Se empleo la función “*Search*” del software IRsolution para identificar los picos y espectros característicos comparándolos con los de las librerías instaladas.



Figura 4.17: Esquema del ensamblaje del portamuestra para el análisis FTIR  
Fuente: Elaboración propia

#### 4.7 Caracterización del carbón

Se procedió a la caracterización del carbón para determinar sus propiedades como combustible.

##### 4.7.1 Ceniza (ASTM E1755)

Aproximadamente 1 g de carbón se calcina en una mufla entre a  $575 \pm 25$  °C durante 6 horas hasta peso constante. La ceniza obtenida esta en base así como es determinado.

##### 4.7.2 Contenido de agua (ASTM E1756)

Una muestra entre 0.5 a 2 g de carbón se coloca en un horno a  $105 \pm 3$  °C por un mínimo de 4 horas, se retira y lleva a peso constante. La humedad obtenida esta en base así como es determinado.

##### 4.7.3 Materia volátil (ASTM E872)

Una muestra de 1 g de carbón, se calcina en una mufla a  $950 \pm 50$  °C por 7 minutos, se enfría y pesa. El porcentaje de peso perdido menos el porcentaje de humedad es igual al porcentaje de materia volátil.



#### 4.7.4 Carbono fijo (por diferencia)

El contenido porcentual de carbono fijo se obtiene por diferencia si se conoce el % de Materia Volátil, % de Ceniza y % de humedad.

#### 4.7.5 Poder calorífico (ASTM D2015)

Una muestra entre 0.5 a 1 g de carbón se quema en una bomba calorimétrica adiabática (Parr 1341) bajo condiciones controladas. El poder calorífico superior se calcula a partir de las observaciones de temperatura hechas antes y después de la combustión. El poder calorífico superior obtenido esta en base así como es determinado.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 Introducción

En la pirólisis al vacío del bagazo de caña de azúcar, RFV y sus mezclas se obtienen productos líquidos (bio-petróleo), sólidos (carbón) y gaseosos. Los rendimientos y composiciones de estos productos son altamente dependientes de las condiciones a las cuales fueron pirolizados. Se investigó el efecto de la presión de vacío, temperatura, velocidad de calentamiento y tipo de carga sobre la cantidad y calidad del bio-petróleo y carbón obtenido. Los materiales y metodología empleados se han descrito en el Capítulo 4.

#### 5.2 Rendimientos de los productos de la pirólisis

##### 5.2.1 Efecto de la presión de vacío

En esta serie experimental se llevó a cabo la pirólisis al vacío de 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —RFV— que fueron colocados en el reactor. Se varió la presión de vacío entre 22 a 13 kPa abs. La temperatura objetivo fue de 500 °C y se mantuvo constante en toda la serie experimental, la velocidad de calentamiento promedio fue de 9 °C/min.

Tabla 5.1: Efecto de la presión de vacío en los rendimientos

Presión abs (kPa)	Temperatura pirólisis (°C)	Rendimientos <sup>1</sup> (% p/p base seca)		
		Bio-petróleo	Carbón	Gases
13.86	500	47.12	34.77	18.10
21.19	500	46.68	35.43	17.88
22.52	500	44.81	37.74	17.45

<sup>1</sup> El rendimiento de Bio-petróleo incluye el agua emulsionada, el rendimiento de los gases se obtuvo por diferencia

Fuente: Elaboración propia

De los resultados mostrados en la Tabla 5.1 y la Fig 5.1 se aprecia que el mayor rendimiento de bio-petróleo (47.12%) se obtiene a la presión de vacío mas baja (13.86 kPa). En cambio los rendimientos de carbón son inversos es

decir a menor presión menor rendimiento de carbón, Los rendimientos de productos gaseosos se mantienen relativamente constantes, aunque la tendencia es que a menor presión mayor sea el rendimiento de los gases. Estos resultados indican que la biomasa —RFV— está siendo pirolizada en preferencia hacia productos líquidos a medida que disminuye la presión de vacío. Respecto al carbón a mayores presiones se espera que ocurran más reacciones de recondensación lo que lleva a que mas vapores sean atrapados en el sólido bloqueando los poros y ocasionando su carbonización y aumentando el rendimiento de carbón. A menores presiones ocurre el efecto contrario. Carrier et al. [1] pirolizaron bagazo de caña de azúcar y obtuvieron rendimientos (base seca) de bio-petróleo de 62%, carbón 19.4% y gas 17.6% con una presión de vacío de 12 kPa abs, régimen de calentamiento de 12 °C/min y una temperatura de pirólisis de 500 °C. A esas mismas condiciones pero con una presión de vacío de 8kPa abs Chaala et al. [2] obtuvieron rendimientos (base seca) de bio-petróleo de 62.3%, carbón 19.4% y gas 17.6%, como se aprecia la tendencia de que a menor presión de vacío mayor rendimiento de bio-petróleo se mantiene. Basados en estos resultados se fijo la presión de vacío para los experimentos subsiguientes en 13.86 kPa abs.

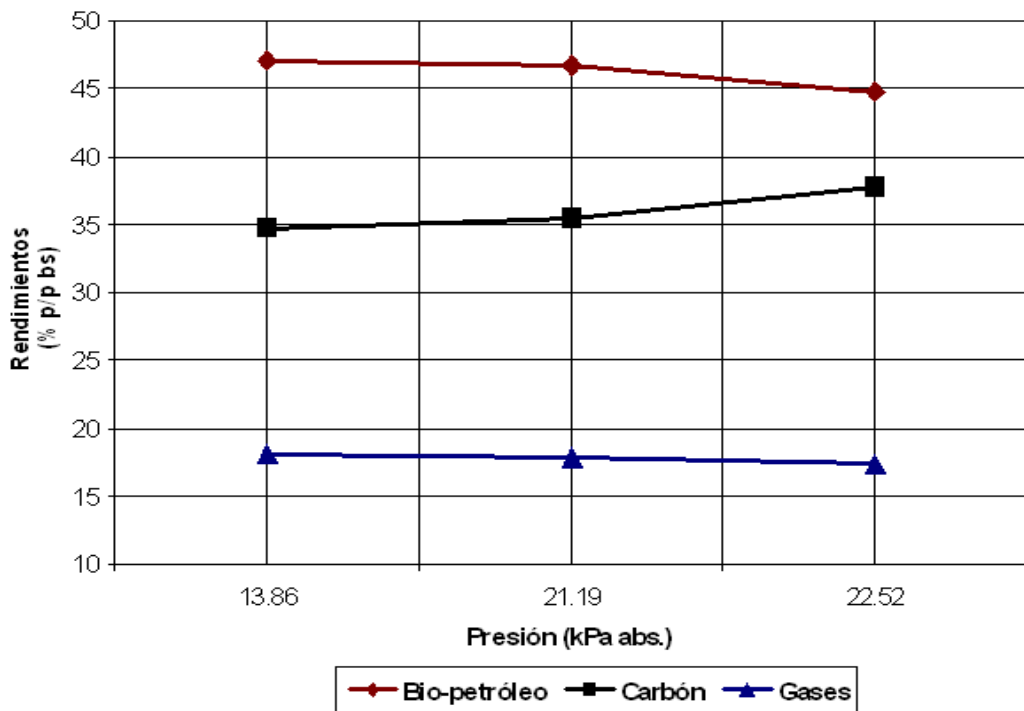


Figura 5.1: Rendimientos de productos vs. presión de vacío  
Fuente: Elaboración propia

### 5.2.2 Efecto de la temperatura

Se analizó el efecto de la temperatura de pirólisis sobre los rendimientos de los productos. En cada experimento se usó 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —RFV y bagazo— se colocaron en el reactor. Con una velocidad de calentamiento promedio de 9  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se llegó a la temperatura final de 300, 400, 500, 600, 700 y 800  $^{\circ}\text{C}$  dependiendo de la carga. La presión de la pirólisis se mantuvo en 13.86 kPa abs. Para cada temperatura se realizaron hasta tres corridas para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Al final del proceso se pesó el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia. En todos los casos el bio-petróleo incluye el agua emulsionada, los resultados se expresaron en base seca.

Los resultados de la pirólisis de los RFV y del bagazo se muestran en la Tabla 5.2 y 5.3 respectivamente, en la Figura 5.2 y 5.3 se puede apreciar como varían los rendimientos de los productos de la pirólisis con la temperatura.

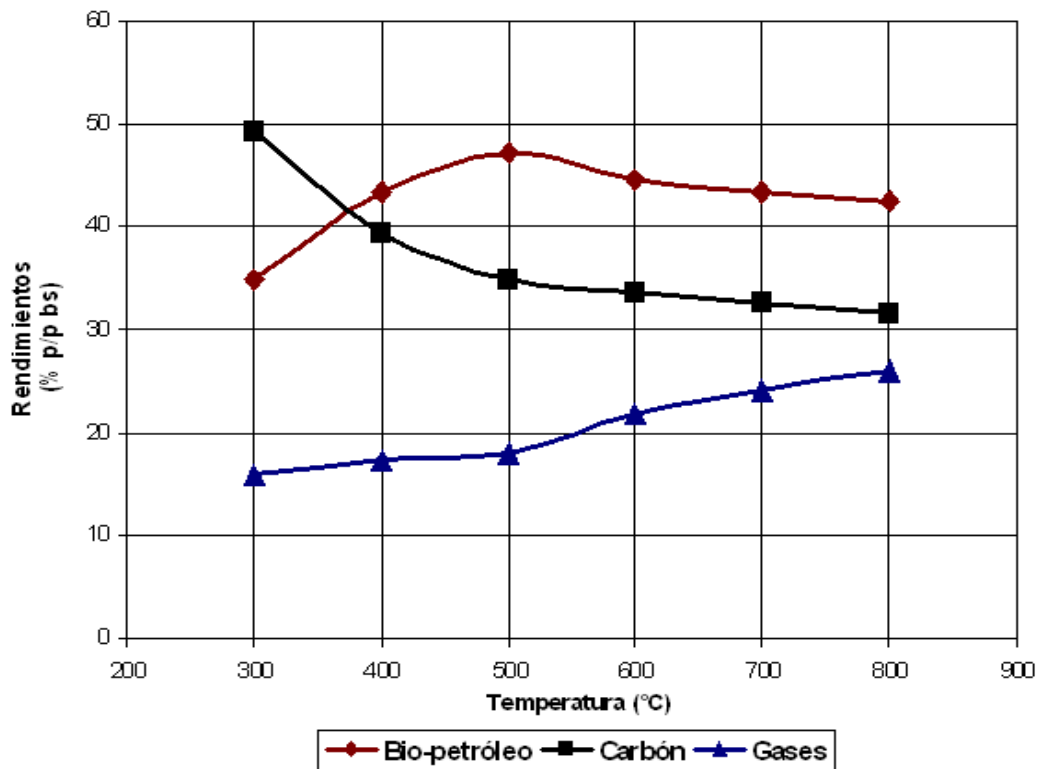
En la pirólisis de los RFV el máximo rendimiento de bio-petróleo (47.12%) se logra a 500  $^{\circ}\text{C}$ . Cuando se piroliza el bagazo el máximo rendimiento de bio-petróleo (55.35%) se alcanza a 600  $^{\circ}\text{C}$ . En ambos casos la tendencia es la misma, inicialmente se produce la deshidratación de la biomasa luego se inicia la despolimerización la cual avanza en forma proporcional al aumento de la temperatura, el retiro rápido de los volátiles de la zona de reacción evita las reacciones de recondensación. De Jongh et al. [3] pirolizaron biomásas denominadas Kraalbos (*Galenia Africana*), Schotzbos (*Pteronia pallnes*) y Asbos (*Psilocalon utile*) en todos los casos se obtuvo la misma tendencia en el rendimiento de bio-petróleo, es decir una vez alcanzado el pico de rendimiento a una temperatura determinada así se prosiga el calentamiento el rendimiento en bio-petróleo decae constantemente. Brossard-Pérez et al. [4] obtuvieron resultados que marcan la misma tendencia durante la pirólisis al vacío del bagazo.

Tabla 5.2: Pirólisis de los RFV, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos

Temperatura pirólisis (°C)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
300	34.87	49.23	15.90
400	43.41	39.30	17.29
500	47.12	34.77	18.10
600	44.51	33.63	21.86
700	43.36	32.56	24.08
800	42.49	31.57	25.94

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.2: Pirólisis de los RFV, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos



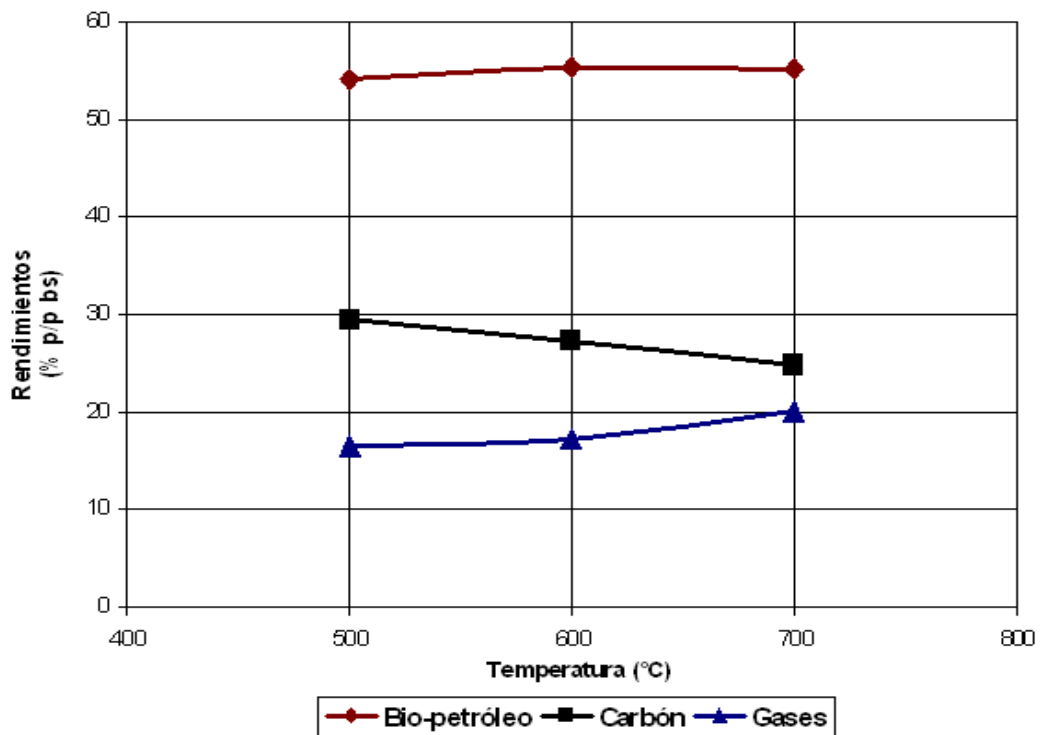
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.3: Pirólisis del Bagazo, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos

Temperatura pirólisis (°C)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
500	54.01	29.55	16.44
600	55.35	27.38	17.27
700	55.13	24.77	20.10

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.3: Pirólisis del Bagazo, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos



Fuente: Elaboración propia

Respecto al carbón en el caso de la pirólisis de los RFV la temperatura varío entre 300 °C y 800 °C, los rendimientos de carbón estuvieron entre 49.23% a 31.57%. Para el bagazo la temperatura estuvo entre 500 °C a 700 °C y el rendimiento de carbón entre 29.55% a 24.77%. En ambos casos la tendencia es

la misma, el % de carbón se reduce a medida que aumenta la temperatura. Esto concuerda con la teoría ya que a medida que aumenta la temperatura aumentan las reacciones de despolimerización que lleva a la formación del bio-petróleo, pasada esa fase ocurren reacciones de recondensación que llevan a la formación de carbón [5].

En la pirólisis de los RFV la temperatura vario 300 °C y 800 °C y el rendimiento de los gases estuvieron entre 15.90% a 25.94%, en el caso del bagazo la temperatura vario entre 500 °C a 700 °C y el rendimiento de los gases entre 16.44% a 20.10%. En ambos casos los rendimientos de los gases aumenta cuando aumenta la temperatura debido a las reacciones secundarias de descomposición del carbón y al tiempo de residencia de los gases en el reactor. En este estudio no se analizo la composición de los gases y se cuantificaron por el balance de masa del proceso.

Si comparamos el rendimiento en bio-petróleo de ambas cargas podemos decir que en el caso de los RFV se obtiene un máximo de rendimiento de 47.12% a 500 °C y en el bagazo 55.35% a 600 °C. En el caso de los RFV la revisión bibliográfica no reporta resultados de pirólisis al vacío pero si estudios similares en otros tipos de reactores. Sukiran [6] pirolizo RFV en un reactor de lecho fijo fluidizado en un atmosfera de argón obteniendo el máximo rendimiento en bio-petróleo de 35.36% a 500 °C. En el caso del bagazo la temperatura de pirólisis en estudios similares [1, 2, 7, 8] esta en el rango de 425 °C a 500 °C con rendimientos en bio-petróleo que van de 39.6% a 62.3%. El relativamente alto valor de la temperatura hallada (600 °C) se puede deber al elevado contenido de ceniza (4.72% bs), al contenido de lignina (no determinado) y a la estructura del bagazo. De Jongh [3] estableció que a mayor contenido de ceniza mayor temperatura de pirólisis. Chaala [2] pirolizo bagazo con un contenido de ceniza de 1.6% bs, carbono fijo 16.3% y materia volátil 82.1% y reporto una temperatura de 500 °C. En contraste la muestra que se pirolizo tiene un contenido de ceniza de 4.72% bs, carbono fijo 4.62% y materia volátil 90.66%. El alto contenido de ceniza sumado al bajo contenido de carbono fijo sustenta la afirmación de que la muestra es más refractaria a la pirólisis.

### 5.2.3 Efecto de la velocidad de calentamiento

Se evaluó el efecto de la velocidad de calentamiento sobre los rendimientos de los productos de la pirólisis, para ello se pirolizaron muestras de RFV y bagazo a diferentes velocidades de calentamiento. En cada experimento se empleó 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —RFV y bagazo independientemente— que fueron colocados en el reactor. Se trabajó a diferentes regímenes de velocidad de calentamiento 5 y 9  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la temperatura se fijó en 500  $^{\circ}\text{C}$  para los RFV y 600  $^{\circ}\text{C}$  para el bagazo (sus temperaturas de máximo rendimiento de bio-petróleo como se determinó en 5.2.2) y a una presión de 13.86 kPa abs en ambos casos (establecido en 5.2.1). Para cada velocidad de calentamiento se realizaron dos a tres corridas para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Al final del proceso se pesó el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia.

Para la pirólisis de los RFV se muestran los resultados en la Tabla 5.4 y Figura 5.4, se aprecia que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento aumenta el rendimiento del bio-petróleo, disminuye la producción de carbón y aumenta el rendimiento de gas. La variación relativa es de 3.06% para el bio-petróleo, -17.81% para el carbón y 51.29% para el gas.

Los resultados referentes a la pirólisis del bagazo se muestran en la Tabla 5.5 y Figura 5.5, al aumentar la velocidad de calentamiento el rendimiento de bio-petróleo aumenta (variación relativa 13.43%), el rendimiento de carbón aumenta (variación relativa 24.49%) y la producción de gas disminuye (variación relativa -40.87%).

Al comparar ambos resultados tenemos que en los dos casos el aumento de la velocidad de calentamiento aumenta el rendimiento de bio-petróleo pero el aumento es mayor en el caso de la pirólisis del bagazo. Esto está en concordancia con otras investigaciones [1, 6, 9]. En general la mayor velocidad de calentamiento aumenta la producción de volátiles mediante la rápida descomposición endotérmica de la biomasa, minimiza el tiempo disponible para que ocurran las reacciones secundarias que pueden originar el craqueo del



alquitrán o las reacciones de repolimerización. Esto lleva a una remoción rápida de los volátiles y alquitranes de alto peso molecular de la biomasa en descomposición dejando bajas cantidades de carbón.

Respecto al carbón podemos apreciar que las tendencias son opuestas ya que en la pirólisis de los RFV el rendimiento disminuye y para el bagazo aumenta. Esta tendencia singular del bagazo también es reportada en las investigaciones realizadas por Marion et al. [1] y Penedo-Medina et al. [9], en este caso estaría ocurriendo que a las condiciones del proceso —velocidad de calentamiento moderada y tiempo de residencia 2 a 3 s— las propiedades particulares de la biomasa (composición, contenido de ceniza, iones metálicos, etc.) están favoreciendo las reacciones secundarias que llevan al craqueo de los alquitranes y a las reacciones de repolimerización aumentando el contenido de carbón.

Los rendimientos de los gases también muestran tendencias opuestas pero eso es congruente con los resultados obtenidos en los rendimientos de carbón y bio-petróleo. Así para la pirólisis de los RFV el rendimiento de gases aumenta (variación relativa 51.29%) y en la pirólisis del bagazo el rendimiento disminuye (variación relativa -40.87%). El objetivo de aumentar la velocidad de calentamiento es sobrepasar las restricciones de transferencia de calor y masa que existen al calentar una partícula pero una vez alcanzado ese objetivo los componentes de la partícula —ceniza, iones metálicos, etc. — pueden ejercer un efecto sinérgico que favorezca las reacciones secundarias como las de craqueo, recondensación, repolimerización lo cual lleva a mayor formación de carbón o mayor formación de gas como ocurre en el caso de la pirólisis de los RFV.

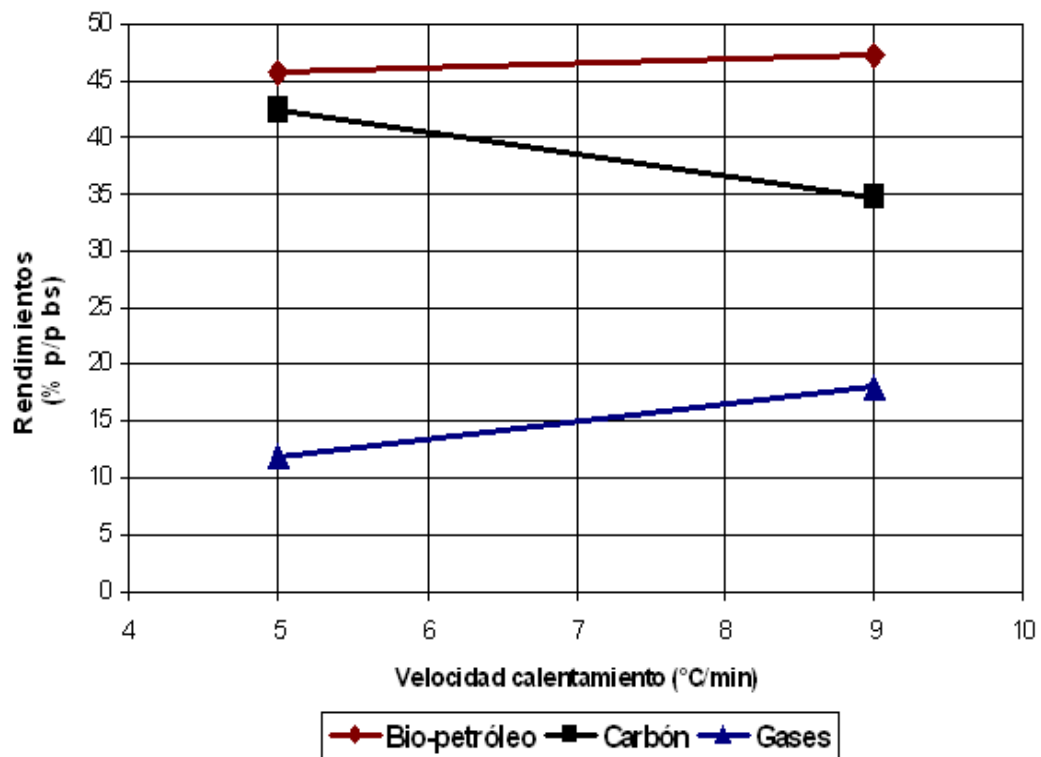
De estos resultados podemos deducir que cada biomasa tiene unas condiciones de pirólisis específicas que maximicen el rendimiento y la calidad de productos líquidos, sólidos y gaseosos.

Tabla 5.4: Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis RFV)

Velocidad Calentamiento (°C/min)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
5	45.73	42.31	11.97
9	47.12	34.77	18.10

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.4: Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis de los RFV)



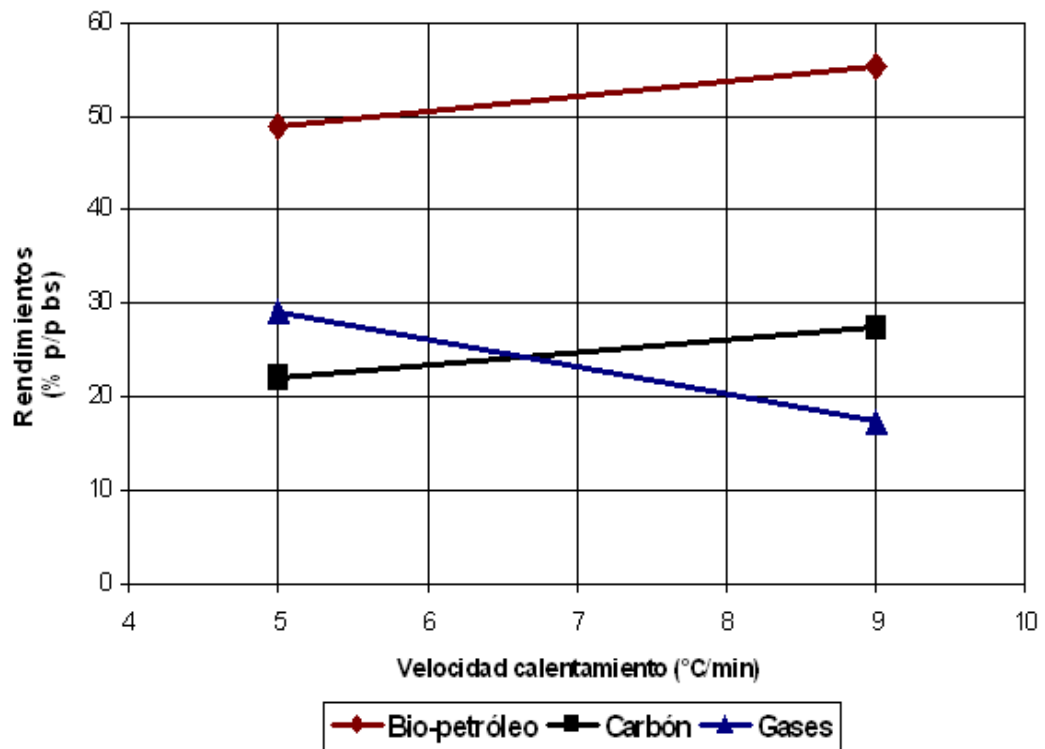
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.5: Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis bagazo)

Velocidad Calentamiento (°C/min)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
5	48.79	21.99	29.21
9	55.35	27.38	17.27

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.5: Efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos de productos (pirólisis del bagazo)



Fuente: Elaboración propia

#### 5.2.4 Efecto de la carga a pirolizar

En este apartado se busca investigar el efecto que tiene la mezcla de biomásas en el rendimiento y calidad de los productos de la pirólisis. Para ello se definieron tres mezclas a pirolizar, CO-1: 50% RFV + 50% Bagazo, CO-2: 75% RFV + 25% Bagazo y CO-3: 25% RFV + 75% Bagazo. En cada experimento se empleo 50 g de muestra con un tamaño de partícula de 850  $\mu\text{m}$  —mezclas de RFV y bagazo— que fueron colocados en el reactor. La velocidad de calentamiento se fijo a 9  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en base a los resultados obtenidos en 5.2.3 y se trabajo con una temperatura final de 500, 600 y 700  $^{\circ}\text{C}$ . Basados en los resultados obtenidos en 5.2.1, la presión de la pirólisis en esta serie experimental se mantuvo alrededor de 13.86 KPa abs. Para cada temperatura se realizaron hasta tres corridas para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Al final del proceso se peso el producto líquido y sólido generado y la masa de gas se obtuvo por diferencia.

Para la copirólisis CO-1 los resultados se muestran en la Tabla 5.6 y la Figura 5.6 podemos apreciar que no se puede establecer una temperatura de máximo rendimiento de bio-petróleo pues la tendencia es creciente. El rendimiento de carbón disminuye conforme aumenta la temperatura pasando de 30.25% a 500  $^{\circ}\text{C}$  hasta 27.71% a 700  $^{\circ}\text{C}$ . Respecto al gas el rendimiento aumenta de 20.31% a 500  $^{\circ}\text{C}$  hasta 20.86% a 700  $^{\circ}\text{C}$ .

Para la copirólisis CO-2 los resultados se muestran en la Tabla 5.7 y la Figura 5.7 se aprecia que la temperatura de máximo rendimiento (50.80%) en bio-petróleo es 600  $^{\circ}\text{C}$ . El rendimiento de carbón disminuye conforme aumenta la temperatura pasando de 33.94% a 500  $^{\circ}\text{C}$  hasta 28.41% a 700  $^{\circ}\text{C}$ . Respecto al gas el rendimiento aumenta de 18.24% a 500  $^{\circ}\text{C}$  hasta 21.78% a 700  $^{\circ}\text{C}$ .

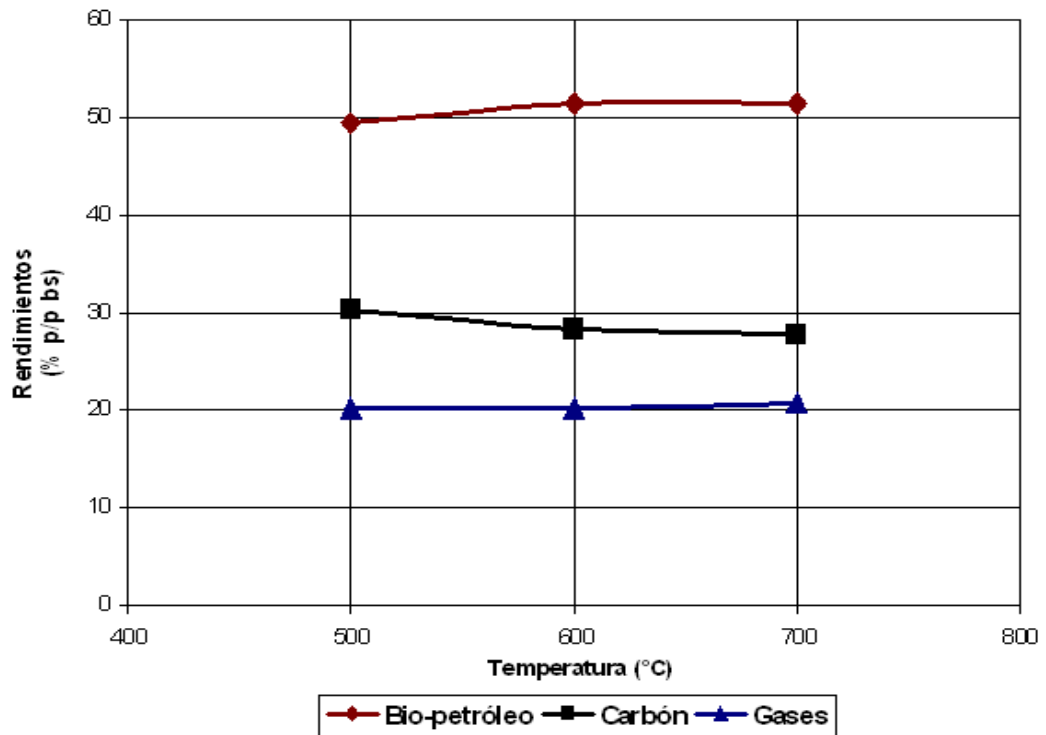
Los resultados de la copirólisis CO-3 se muestran en la Tabla 5.8 y la Figura 5.8 se aprecia que la temperatura de máximo rendimiento (52.09%) en bio-petróleo es 600  $^{\circ}\text{C}$ . El rendimiento de carbón disminuye conforme aumenta la temperatura pasando de 32.72% a 500  $^{\circ}\text{C}$  hasta 27.84% a 700  $^{\circ}\text{C}$ . Respecto al gas el rendimiento aumenta de 15.75% a 500  $^{\circ}\text{C}$  hasta 20.57% a 700  $^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 5.6: Copirólisis CO-1, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos

Temperatura pirólisis (°C)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
500	49.44	30.25	20.31
600	51.32	28.37	20.31
700	51.43	27.71	20.86

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.6: Copirólisis CO-1, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos



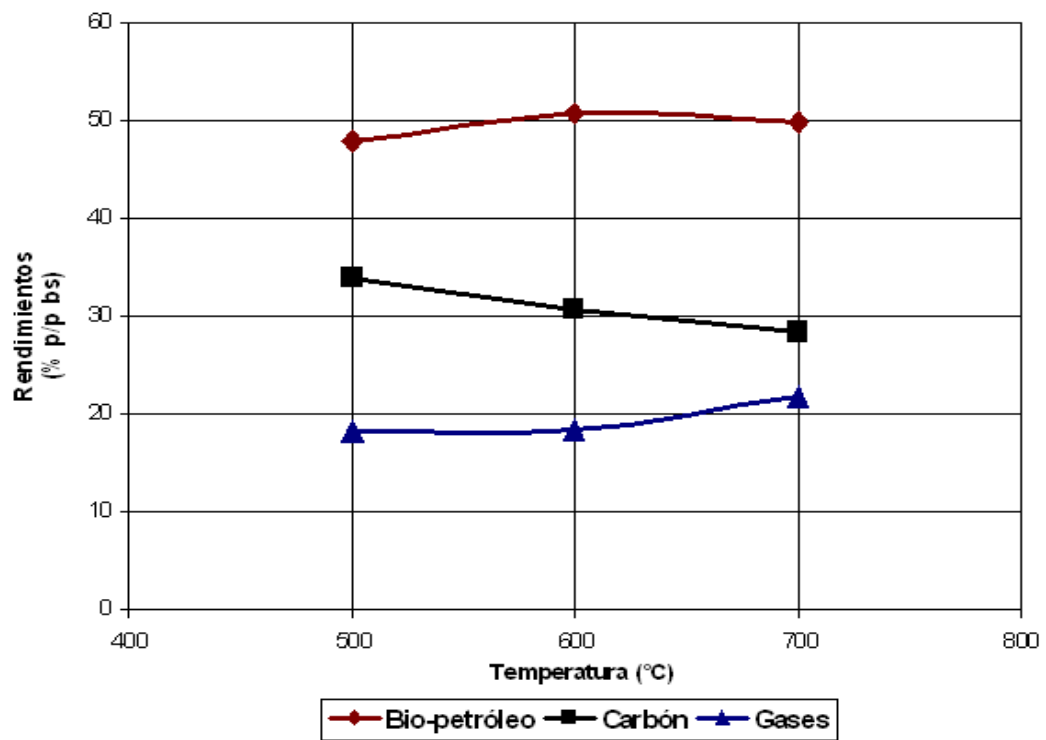
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.7: Copirólisis CO-2, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos

Temperatura pirólisis (°C)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
500	47.82	33.94	18.24
600	50.80	30.74	18.46
700	49.81	28.41	21.78

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.7: Copirólisis CO-2, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos



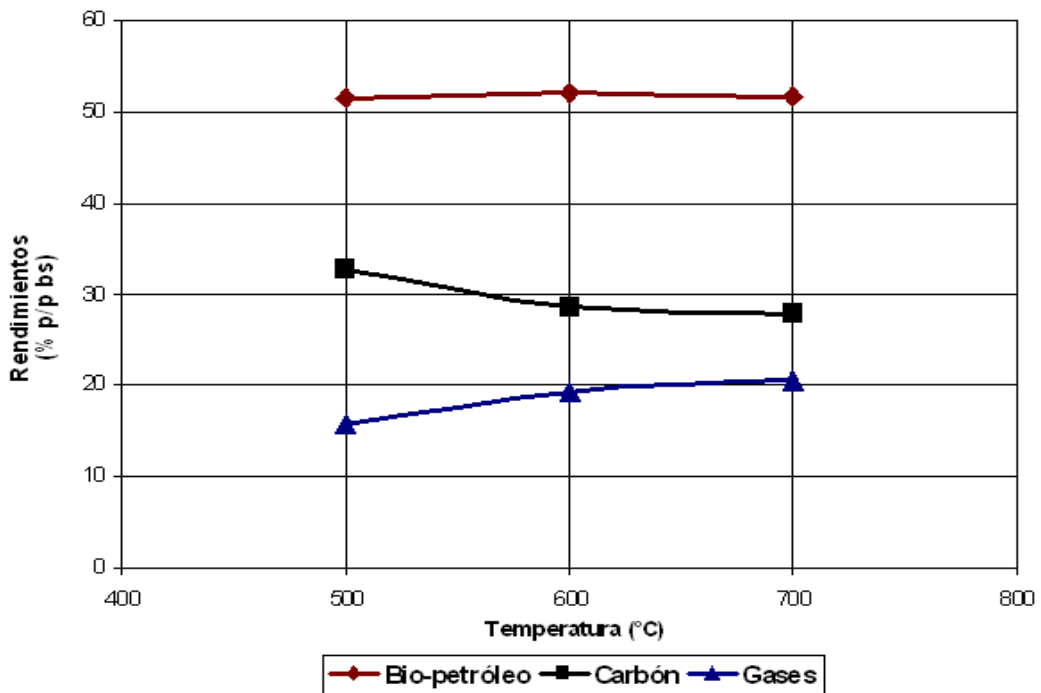
Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.8: Copirólisis CO-3, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos

Temperatura pirólisis (°C)	Rendimiento (% p/p bs)		
	Bio-petróleo	Carbón	Gases
500	51.54	32.72	15.75
600	52.09	28.61	19.30
700	51.59	27.84	20.57

Fuente: Elaboración propia

Figura 5.8: Copirólisis CO-3, efecto de la temperatura en los rendimientos de productos



Fuente: Elaboración propia

Los rendimientos máximos de bio-petróleo en todas las muestras pirolizadas están por encima del máximo de bio-petróleo obtenida en la pirólisis de los RFV puros y por debajo del máximo de bio-petróleo obtenido en la pirólisis del bagazo, se aprecia que a medida aumenta el porcentaje de bagazo en la

mezcla el rendimiento en bio-petróleo aumenta. Los rendimientos de carbón están por encima del máximo obtenido en la pirólisis del bagazo y por debajo del máximo obtenido en la pirólisis de los RFV. El rendimiento de carbón es el máximo a la temperatura de 500 °C y el mínimo a la temperatura de 700 °C para todas las mezclas, el rendimiento mínimo se consigue cuando la composición de la mezcla es 50% en todos los casos y el máximo cuando la composición de la mezcla es 75% RFV y 25% bagazo. Respecto al rendimiento de los gases la tendencia es que a medida aumenta la concentración de bagazo en la mezcla el rendimiento disminuye, esto es mas apreciable a la temperatura de 700 °C donde dicho comportamiento es lineal. A 600 y 500 °C se tiene comportamientos variantes con máximos y mínimos que dependen de la composición y temperatura, esto indica que en la zona de reacción están siendo favorecidas las reacciones secundarias que llevan al craqueo del bio-petróleo y volátiles para formar carbón, gases y agua.

Respecto a la temperatura de máximo rendimiento en bio-petróleo —una variable importante para controlar el rendimiento de líquidos y ajustar posteriormente los requerimientos energéticos del proceso— es igual o mayor a 600 °C (temperatura de máximo rendimiento de bio-petróleo para el bagazo), una vez mas el efecto sinérgico de la mayor concentración de ceniza en la mezcla se hace presente porque las muestras CO-1 y CO-2 son notoriamente mas refractarias. Como se discutió en 5.2.2 el alto contenido de ceniza en la muestra tiende a volver más refractaria a la pirólisis a la biomasa. En el marco teórico (2.6.4) se revisaron los mecanismos de la pirólisis y se estableció que al ser la biomasa una mezcla de componentes estructurales (hemicelulosa, celulosa y lignina) y cantidades menores de extraíbles estas pirolizan a diferentes velocidades y por mecanismos y rutas diferentes. Yang, et al. [10] establecieron que la hemicelulosa piroliza entre 220-315 °C, la celulosa entre 315-400 °C y la lignina piroliza entre 150-900 °C, la lignina es la más refractaria y a 900 °C solo piroliza el 54.3%. Esto explica el comportamiento en la copirólisis de los RFV y el bagazo ya que se están sumando dos efectos: el alto contenido de ceniza en la muestra unido a la existencia de iones metálicos (no cuantificados) promotores de las reacciones secundarias y la lignina (no cuantificada) presente en ambas que es refractaria a la pirólisis.



### 5.3 Caracterización del Bio-petróleo

#### 5.3.1 Propiedades físicas del Bio-petróleo

Se procedió a la caracterización fisicoquímica del bio-petróleo obtenido en la pirólisis de los RFV, bagazo y sus mezclas. En todos los casos se analizó el contenido de agua, punto de fluidez, poder calorífico, viscosidad, ceniza, azufre, densidad, pH y contenido de sólidos de acuerdo a los ensayos normalizados por ASTM para estimar la calidad del producto como combustible.

Las muestras de RFV, bagazo y sus mezclas (CO-1, CO-2, CO-3) fueron pirolizadas a una: presión de 13.86 kPa abs, velocidad de calentamiento de 9 °C/min y tamaño de partícula de 850 µm. Se obtuvo el bio-petróleo a diferentes temperaturas de pirólisis —antes y después de la temperatura de máximo rendimiento de líquidos— que se analizó para estimar la calidad del producto como combustible. En las Tablas 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13 se presentan los resultados de los ensayos realizados al bio-petróleo obtenido en la pirólisis de los RFV, bagazo y sus mezclas. Algunos parámetros no fueron determinados por no alcanzar el volumen de muestra, en esos casos se colocó ND en la Tabla.

Tabla 5.9: Propiedades físicas del Bio-petróleo de la pirólisis de los RFV según la temperatura

Parámetro	Método de ensayo	Temperatura pirólisis (°C)			
		300	400	500	600
Contenido agua (% v/v)	ASTM D95	40.00	30.00	30.00	27.50
Punto fluidez (°C)	ASTM D97	-3	-18	-21	-6
Poder calorífico superior (MJ/kg)	ASTM D240	0.72	21.31	12.59	16.89
Viscosidad a 40°C (cSt)	ASTM D445	1.336	1.240	1.424	1.490
Ceniza (% p/p)	ASTM D482	N.D.	0.2255	0.5135	1.0152
Azufre (% p/p)	ASTM D4294	0.1065	0.0439	0.0772	0.0657
Densidad (g/mL)	ASTM D5002	1.0217	0.9383	0.9633	0.9607
pH	ASTM E70	4	4	3	4
Contenido sólidos (% p/p)	Apartado 4.6.9	1.0372	0.7780	1.3891	0.8153

Fuente: Elaboración propia

De los resultados mostrados en la Tabla 5.9 se puede establecer que el bio-petróleo obtenido en la pirólisis de los RFV si es evaluado respecto a su calidad como combustible presenta las mejores características a la temperatura de 400 °C, a esa condición el poder calorífico es el mayor (21.31 MJ/kg), el contenido de ceniza, azufre y sólidos son los menores. Como puntos en contra están el elevado contenido de agua (30%) y baja viscosidad (1.240 cSt).

Se compara los resultados obtenidos a la temperatura de máximo rendimiento de líquidos (500 °C) y a la temperatura de mejor calidad de bio-petróleo (400 °C) con trabajos de investigación similares, los resultados se muestran en la Tabla 5.10, podemos apreciar que los resultados a 400 °C guardan buena relación con el pH, poder calorífico superior, viscosidad, ceniza, azufre y densidad. En cambio el contenido de agua y sólidos es mayor pero el punto de fluidez es mejor. Estos resultados se explican básicamente por las diferentes condiciones de la pirólisis es decir se esta comparando con resultados obtenidos en reactores de lecho fijo y lecho fluidizado versus un reactor de lecho fijo a presión reducida. Como se explicó en 5.2 las condiciones operativas influyen en el rendimiento y calidad de los productos.

Tabla 5.10: Comparación de las propiedades del bio-petróleo de RFV

<b>Parámetro</b>	<b>RFV <sup>1</sup></b>	<b>RFV <sup>1</sup></b>	<b>Exp.</b>	<b>Exp.</b>
Temperatura pirólisis (°C)	600	500	400	500
Contenido agua (% v/v)	5.2	18.74	30	30
Punto fluidez (°C)	12		-18	-21
Poder calorífico superior (MJ/kg)	31.44	21.41	21.31	12.59
Viscosidad a 40°C (cSt)	13.52 <sup>a</sup>		1.240	1.424
Ceniza (% p/p)	0.1	0.65	0.2255	0.5135
Azufre (% p/p)	0.03		0.0439	0.0772
Densidad (g/mL)	1.031	0.9	0.9383	0.9633
pH	3.6	3	4	3
Contenido sólidos (% p/p)	0.2		0.7780	1.3891
Fuente	[11]	[6]		

<sup>a</sup> @ 50 °C

<sup>1</sup> Racimos de frutos vacíos de palma

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 5.11 se muestran los resultados de la pirólisis del bagazo, si evaluamos el bio-petróleo respecto a su calidad como combustible, vemos que presenta las mejores características a la temperatura de 600 °C, a esa condición el poder calorífico es el mayor (13.49 MJ/kg), la viscosidad esta en un valor adecuado, el contenido de ceniza y sólidos son los menores.

Tabla 5.11: Propiedades físicas del Bio-petróleo de la pirólisis del bagazo según la temperatura

Parámetro	Método de ensayo	Temperatura pirólisis (°C)		
		500	600	700
Contenido agua (% v/v)	ASTM D95	20.83	61.54	40.00
Punto fluidez (°C)	ASTM D97	0	12	ND
Poder calorífico superior (MJ/kg)	ASTM D240	11.00	13.49	0.16
Viscosidad a 40°C (cSt)	ASTM D445	2.148	2.143	2.334
Ceniza (% p/p)	ASTM D482	0.2344	0.1003	0.0596
Azufre (% p/p)	ASTM D4294	0.0531	0.0631	0.0593
Densidad (g/mL)	ASTM D5002	0.9256	1.0578	1.0594
pH	ASTM E70	4	3	3
Contenido sólidos (% p/p)	Apartado 4.6.9	0.9706	0.6669	0.3190

Fuente: Elaboración propia

Comparamos los resultados obtenidos en la pirólisis del bagazo a la temperatura de máximo rendimiento de líquidos (600 °C) con trabajos de investigación similares, los resultados se muestran en la Tabla 5.12. Podemos apreciar que el poder calorífico superior, viscosidad y densidad son relativamente bajos si lo comparamos a los valores reportados en la bibliografía. El pH, azufre y ceniza muestran buena relación con los valores de las referencias pero el contenido de agua y contenido de sólidos son más altos que los referenciales. Ahora bien se espera una variabilidad porque las condiciones experimentales de las referencias son diferentes —condiciones operativas, tipo de reactor, etc— pero si analizamos los resultados con mas detalle podemos ver que el contenido de agua (61.54%) es muy alto pero pese a ello el PCS (13.49 MJ/kg) es apreciable y la densidad baja (1.0578 g/mL), asimismo el contenido de ceniza (0.1003%) esta en rango reportado por otros estudios pero el contenido de sólidos (0.6669%) es alto. La explicación a esta aparente anomalía es que la

determinación del contenido de agua (61.54%) esta sesgada porque el método ASTM D95 que consiste en una destilación azeotrópica puede estar siendo interferida por la presencia de compuestos orgánicos solubles en agua, Smets, et al. [12] estudiaron el contenido de agua en el bio-petróleo por diferentes métodos —Titulación Karl Fischer, destilación azeotrópica y espectroscopia HNMR— y concluyen que cuando el contenido de agua es bajo (6 a 20%) todas las técnicas dan resultados similares. Para rangos altos (20 a 50%) el método de las destilación azeotrópica (ASTM D95) sistemáticamente sobreestima el contenido de agua debido a la presencia de compuestos orgánicos solubles en agua. Si esto es así podemos establecer que en el bio-petróleo hay agua emulsionada y partículas orgánicas sólidas dispersas que se queman fácilmente originando residuos de baja ceniza. La presencia de estos compuestos orgánicos solubles —predominantemente ácidos fórmico y acético según Smets et al. [12]— explican los valores singulares en los parámetros medidos.

Como se explicó en 5.2.3 el alto contenido de ceniza en la biomasa (bagazo y RFV) esta originando un efecto catalítico indeseado al favorecer las reacciones secundarias y el craqueo del bio-petróleo llevando a la formación de compuestos orgánicos más livianos y a la formación de agua.

Tabla 5.12: Comparación de las propiedades del bio-petróleo de bagazo

Parámetro	Bagazo	Bagazo	Bagazo	Bagazo	Bagazo	Bagazo	Exp.
Temperatura pirólisis (°C)	530	550	550		475	500	600
Contenido agua (% v/v)	13.8	15	11	2.73	11.6	20.8	61.54
Punto fluidez (°C)					-12		12
Poder calorífico superior (MJ/kg)	22.40 <sup>d</sup>	17.25	19.91	37.01	23.5	15.4	13.49
Viscosidad a 40°C (cSt)	26.7	3.90 <sup>a</sup>	2.25 <sup>a</sup>	232.3	21.5 <sup>b</sup>	57 <sup>a</sup>	2.143
Ceniza (% p/p)	<0.1	0.03	0.02	0.02	0.06	<0.02	0.1003
Azufre (% p/p)				0.09	<0.07		0.0631
Densidad (g/mL)	1.211 <sup>a</sup>	1.13 <sup>a</sup>	1.05 <sup>a</sup>	1.254 <sup>a</sup>	1.15	1.2	1.0578
pH	2.7	3.5	4.5	2.93	3.85	2.6	3
Contenido sólidos (% p/p)	0.38 <sup>e</sup>	0.02	0.01			<0.1	0.6669
Fuente	[2]	[13]	[13]	[14]	[15]	[16]	

<sup>a</sup> @ 20 °C    <sup>b</sup> @ 30 °C    <sup>c</sup> @ 50 °C    <sup>d</sup> en base seca    <sup>e</sup> soluble en metanol  
Fuente: Elaboración propia

En las Tablas 5.13, 5.14 y 5.15 se muestran los resultados de la copirólisis de las mezclas de RFV y bagazo, si evaluamos el bio-petróleo obtenido respecto a su calidad como combustible, vemos que en todos los casos presenta un PCS menor a un MJ/kg ello indica que el producto no es adecuado como combustible, asimismo el contenido de agua varía de 30 a 65%, la densidad entre 1.0277 a 1.1208 g/mL y la ceniza entre 0.020 a 0.5225%, en los tres casos analizados. La pobre ignición al correr la prueba del poder calorífico (ASTM D240) indica claramente que la muestra tiene mucha agua.

Pese a que los rendimientos de bio-petróleo son altos, la calidad de estos líquidos como combustible es pobre porque el efecto sinérgico de ambas biomásas es negativo es decir están interactuando para favorecer las reacciones secundarias de formación de agua y craqueo de bio-petróleo, hay que puntualizar que los líquidos obtenidos no fueron sometidos a ningún proceso de "mejora" es decir no se realizó un proceso de secado químico o físico para disminuir el contenido de agua.

Tabla 5.13: Propiedades físicas del Bio-petróleo de la copirólisis CO-1 según la temperatura

Parámetro	Método de ensayo	Temperatura pirólisis (°C)		
		500	600	700
Contenido agua (% v/v)	ASTM D95	47.06	35.00	37.50
Punto fluidez (°C)	ASTM D97	24	-3	15
Poder calorífico superior (MJ/kg)	ASTM D240	0.15	0.00	0.19
Viscosidad a 40°C (cSt)	ASTM D445	1.709	1.778	1.708
Ceniza (% p/p)	ASTM D482	0.0401	0.0750	0.0200
Azufre (% p/p)	ASTM D4294	0.0805	0.0783	0.0876
Densidad (g/mL)	ASTM D5002	1.0602	1.0712	1.0602
pH	ASTM E70	4	3	3
Contenido sólidos (% p/p)	Apartado 4.6.9	0.7213	0.2957	0.8869

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.14: Propiedades físicas del Bio-petróleo de la copirólisis CO-2 según la temperatura

Parámetro	Método de ensayo	Temperatura pirólisis (°C)		
		500	600	700
Contenido agua (% v/v)	ASTM D95	30.00	40.00	60.88
Punto fluidez (°C)	ASTM D97	15	15	24
Poder calorífico superior (MJ/kg)	ASTM D240	0.19	0.37	0.19
Viscosidad a 40°C (cSt)	ASTM D445	5.538	1.653	1.934
Ceniza (% p/p)	ASTM D482	0.2299	0.1999	0.4198
Azufre (% p/p)	ASTM D4294	0.0840	0.0734	0.1062
Densidad (g/mL)	ASTM D5002	1.0905	1.0277	1.0586
pH	ASTM E70	3	3	4
Contenido sólidos (% p/p)	Apartado 4.6.9	2.0992	0.4596	0.8388

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5.15: Propiedades físicas del Bio-petróleo de la copirólisis CO-3 según la temperatura

Parámetro	Método de ensayo	Temperatura pirólisis (°C)		
		500	600	700
Contenido agua (% v/v)	ASTM D95	40.00	65.00	60.00
Punto fluidez (°C)	ASTM D97	-6	ND	ND
Poder calorífico superior (MJ/kg)	ASTM D240	0.19	0.93	0.32
Viscosidad a 40°C (cSt)	ASTM D445	1.967	3.697	1.390
Ceniza (% p/p)	ASTM D482	0.5225	0.4894	0.2720
Azufre (% p/p)	ASTM D4294	0.0748	0.0692	0.0923
Densidad (g/mL)	ASTM D5002	1.0918	1.1208	1.0554
pH	ASTM E70	3	3	3
Contenido sólidos (% p/p)	Apartado 4.6.9	0.8887	1.0724	0.6160

Fuente: Elaboración propia

El efecto de la composición de la carga (mezclas RFV y bagazo) en la calidad del producto se puede evaluar por el contenido de agua, esta tiene dos fuentes una es la humedad de la carga y la otra el agua producto de la reacción de pirólisis, como todas las muestras tienen una humedad entre 9 y 10% el

restante es debido a la reacción y al sistema de condensación. En la Figura 5.9 se ha graficado el contenido de agua (% v/v) a cada temperatura de pirólisis versus el contenido (% p/p) de bagazo en la mezcla. Podemos apreciar en todas las isotermas que cuando la concentración de bagazo en la mezcla es 25% el contenido de agua en el bio-petróleo es mayor que en la sustancia pura, para 50% de bagazo en la mezcla el comportamiento cambia ya que en la isoterma de 500 °C el contenido de agua aumenta hasta casi 50% pero en las isotermas de 600 y 700 °C disminuye a alrededor de 35%. Para 75% de bagazo en la mezcla el contenido de agua baja a 40% en la isoterma de 500 °C y aumenta a más de 60% en las isotermas de 600 y 700 °C. En todos los casos la copirólisis origina mas agua que la pirólisis de los compuestos puros.

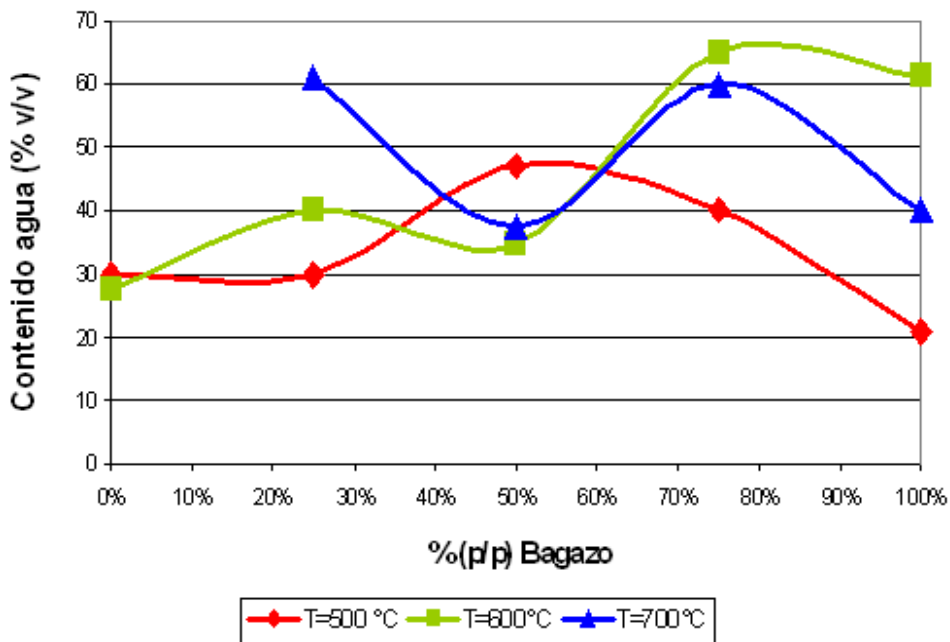
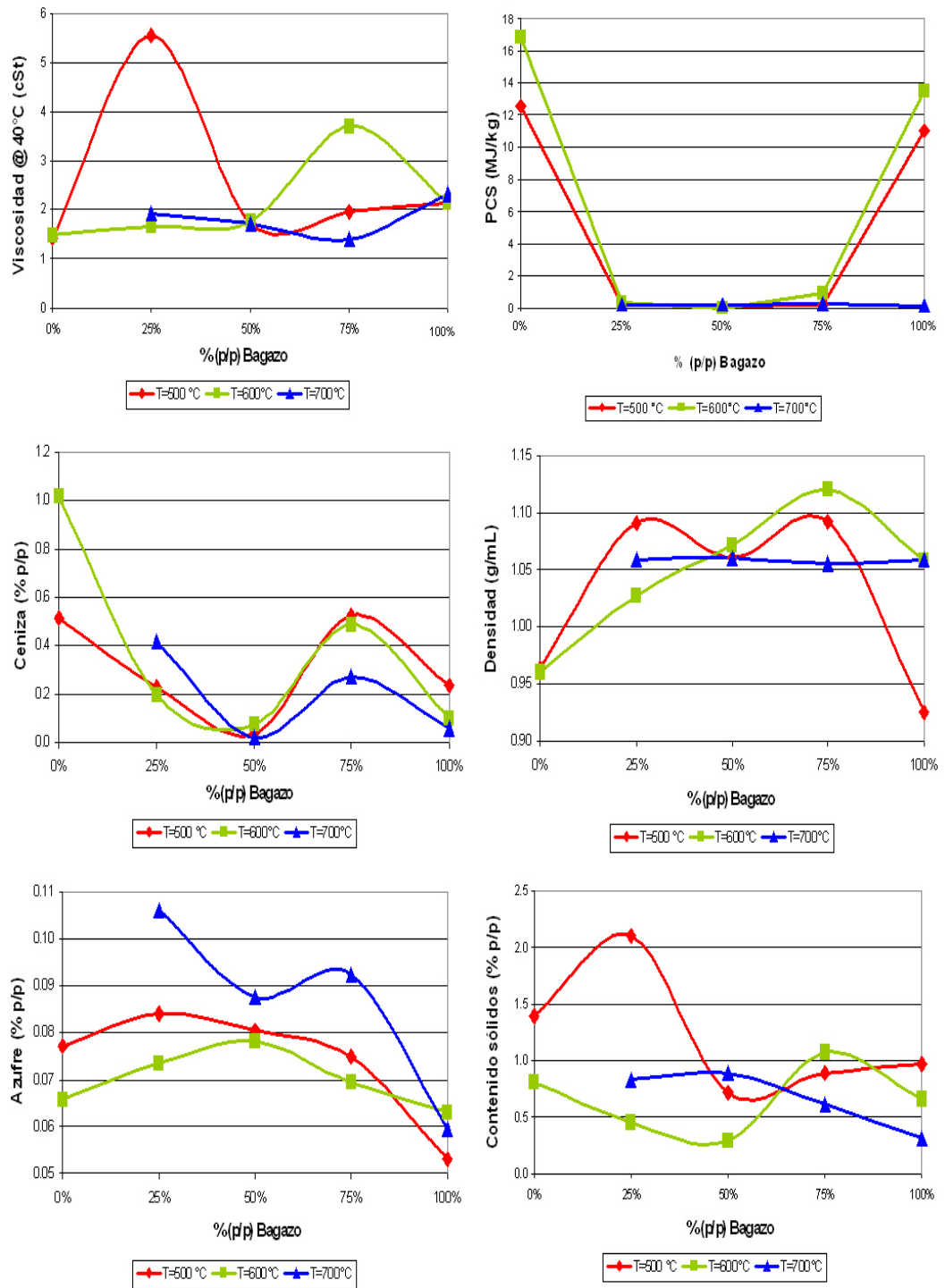


Figura 5.9: Contenido de agua vs. % Bagazo en la copirólisis RFV-Bagazo

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 5.10 se puede apreciar la variación de las propiedades físicas (viscosidad, poder calorífico superior, ceniza, densidad, azufre y contenido de sólidos versus la concentración de bagazo en las mezclas de copirólisis. En todos los casos —excepto para el poder calorífico superior— los mejores valores de las propiedades se encuentran para la mezcla de 50% de bagazo y la isoterma de 600 °C.

Figura 5.10: Variación de las propiedades físicas vs. % Bagazo en la copirólisis RFV-Bagazo



Fuente: Elaboración propia



El bio-petróleo podría ser usado como combustible o como carga en los procesos de refinación de petróleo, por ello se evaluaron las propiedades físicas del bio-petróleo obtenido a la temperatura de máximo rendimiento de líquidos con el petróleo peruano —Selva y Talara— En la Tabla 5.16 se muestran los resultados. Los datos respecto al petróleo de procedencia peruana —crudo Talara y crudo Selva— se obtuvieron del CERTIPETRO (Centro de Certificación, Inspección y Ensayos de Productos Petroleros, Gas Natural y Derivados de la FIP-UNI) sobre una base de 42 análisis de crudos talara y 42 análisis de crudos selva, ensayos realizados entre el 2002 y 2011 a diferentes compañías de esas zonas. Los datos completos se muestran en el anexo C.

Tabla 5.16: Bio-petróleo versus el petróleo de procedencia peruana

Parámetro	Bio-petróleo de		Petróleo	
	Bagazo	RFV	Talara	Selva
Temperatura pirólisis (°C)	600	500	-.-	-.-
Contenido agua (% v/v)	61.54	30	0 a 3.9	0.05 a 1.1
Punto fluidez (°C)	12	-21	-21 a 21	-24 a -3
Poder calorífico superior (MJ/kg)	13.49	12.59	41.7 a 46.2	42.86 a 44.6
Viscosidad a 40°C (cSt)	2.143	1.424	2.79 a 30.6	16.86 a 371
Ceniza (% p/p)	0.1003	1.2006	0.001 a 0.13	0.009 a 0.021
Azufre (% p/p)	0.0631	0.0772	0.04 a 0.394	0.0666 a 1.85
Densidad (g/mL)	1.0578	0.9633	0.964 a 0.8293	0.9945 a 0.8776
pH	3	3	-.-	-.-
Contenido sólidos (% p/p)	0.6669	1.3891	0.02 a 1.52	0 a 0.12
Fuente	Experimental		Certipetro	

Fuente: Elaboración propia

De la comparación se desprende que el bio-petróleo de los RFV es el que posee características más parecidas al crudo selva. El bio-petróleo del bagazo cumple para el contenido de azufre, se acerca a los valores mínimos de la viscosidad, densidad y poder calorífico superior, las restantes propiedades no cumplen. De modo similar al crudo que cuando sale del pozo es una mezcla de petróleo, agua, gas y sedimentos que deben ser acondicionados para el proceso de refinación, el bio-petróleo debe ser acondicionado para reducir el contenido de agua y contenido de sólidos.

### 5.3.2 Propiedades químicas del Bio-petróleo

La composición química del bio-petróleo se investigó empleando la técnica analítica de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Se determinó el espectro FTIR e identificó cualitativamente los compuestos presentes empleando la librería de espectros del software IRsolution como se detalla en 4.6.10. En las Figuras 5.11 a 5.17 se muestran los espectros FTIR del bio-petróleo obtenido en la pirólisis de los RFV, bagazo y sus mezclas a diferentes temperaturas.

En la Figura 5.11 están presentes todos los espectros FTIR determinados al bio-petróleo de los RFV, bagazo y sus mezclas obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis. Lo primero a señalar es que los espectros son parecidos lo que indica que sus grupos funcionales deben ser también similares. Las vibraciones de estiramiento en torno a 3200 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  señalan la presencia de alcoholes y fenoles. La vibración de estiramiento de los enlaces C-H entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y las vibraciones de deformación de los enlaces C-H entre 1350 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de alcanos. La presencia de hidrocarburos unidos a anillos aromáticos está asociada a la banda alrededor de los 3100  $\text{cm}^{-1}$ .

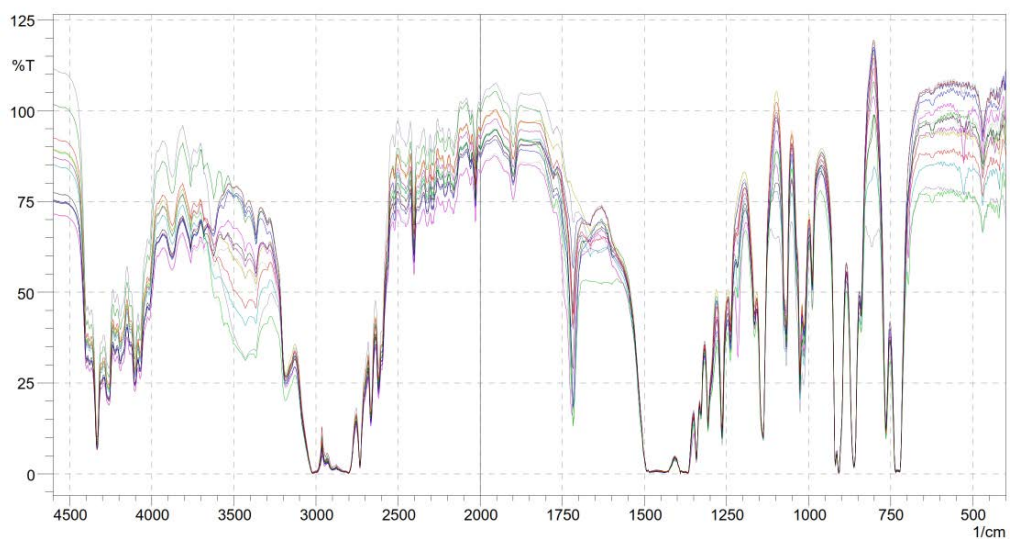


Figura 5.11: Espectro FTIR del bio-petróleo de los RFV, bagazo y sus mezclas según la temperatura

La presencia de cetonas y aldehídos está reflejada por las vibraciones en el rango de 1680 a 1780  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de vibraciones de grupos OH y C-O es un reflejo de ácidos carboxílicos y sus derivados. Existen también alquenos y aromáticos los cuales son identificados en las vibraciones que ocurren en el rango de 1575 a 1675  $\text{cm}^{-1}$ .

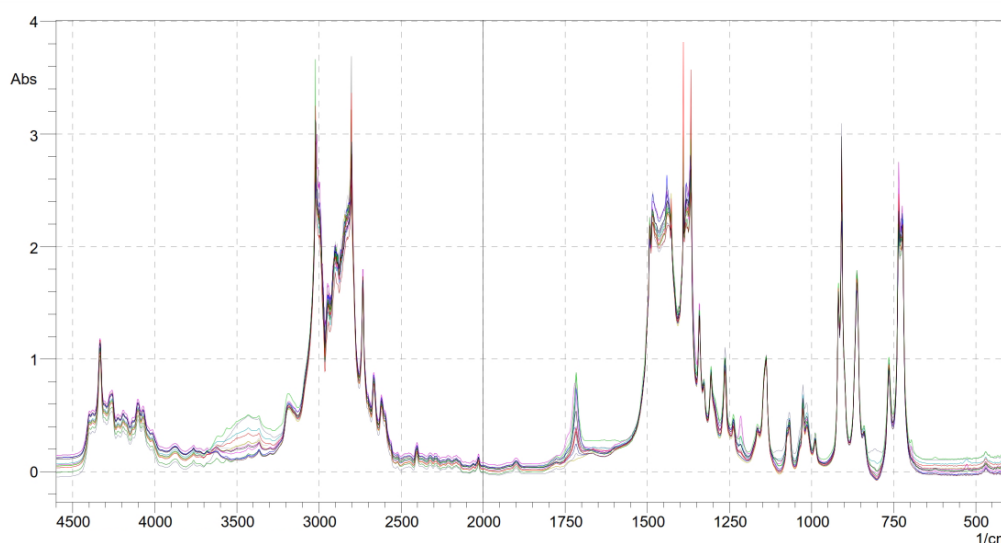


Figura 5.12: Espectro FTIR del bio-petróleo de los RFV, bagazo y sus mezclas según la temperatura

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 5.12 están presentes todos los espectros FTIR determinados al bio-petróleo de los RFV, bagazo y sus mezclas obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis pero graficados en absorbancia vs. frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ). Se aprecia que los espectros son similares con ligeras variaciones en el rango de 3200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de picos alrededor de 1750  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de grupos carbonilo (C=O) lo que significaría la existencia de cetonas, fenoles, aldehídos o ácidos carboxílicos. Puede deberse también a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C indicativo de la presencia de aromáticos y alquenos. La presencia de carbonilos (como alcoholes, ésteres, ácidos carboxílicos y éteres) también está indicada por los picos entre 900 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

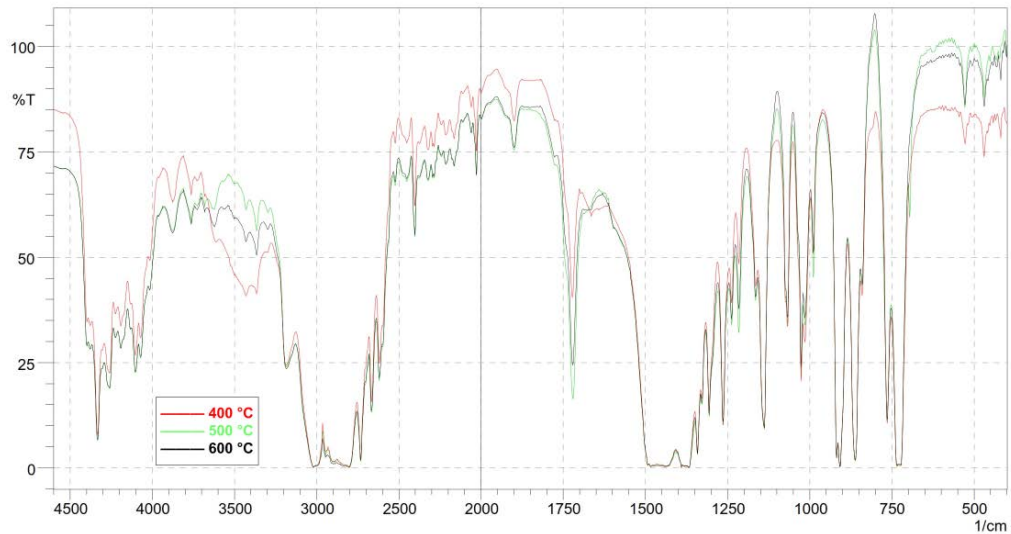


Figura 5.13: Espectro FTIR del bio-petróleo de los RFV según la temperatura  
Fuente: Elaboración propia

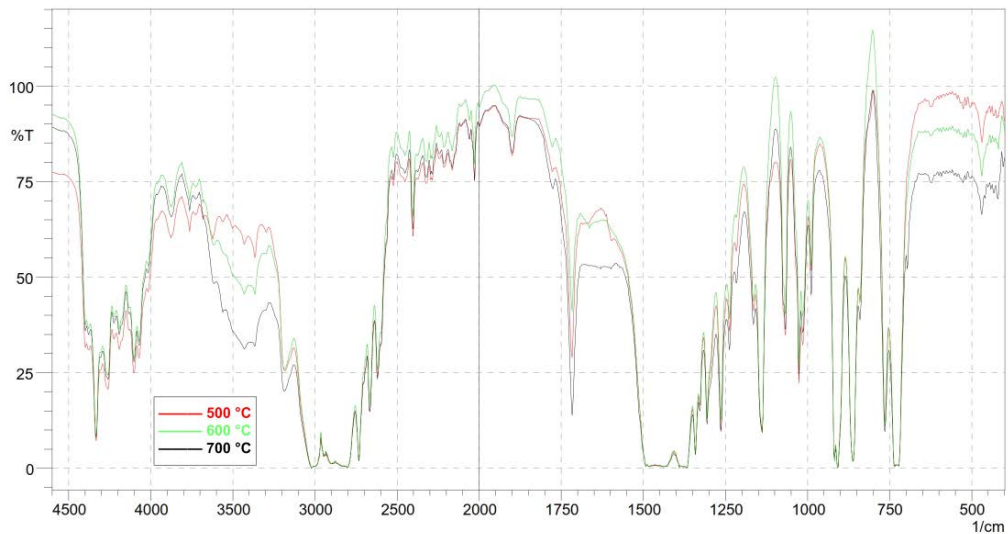


Figura 5.14: Espectro FTIR del bio-petróleo del bagazo según la temperatura  
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 5.13 se muestran agrupados los espectros FTIR del bio-petróleo de los RFV según la temperatura de pirólisis. La identificación cualitativa de compuestos arroja la presencia de: alcohol estearílico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$ ), etilbenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$ ), 1,3,5 trimetilbenceno ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ), (pineno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), hexanal ( $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ ), aceite de oliva, dimetilglioxima, ácido heptanoico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ), ácido ftálico, polietilenglicol, aceite de turpentina

(trementina), dietil éter ( $C_2H_5OC_2H_5$ ), hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ), ácido láurico ( $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ ), etc. En los tres espectros FTIR se detectan básicamente las mismas sustancias solo que las intensidades de las señales varían de espectro a espectro. El hexadecano que es el componente típico del diésel-2 esta presente en todos los espectros.

En la Figura 5.14 se muestran agrupados los espectros FTIR del bio-petróleo del bagazo según la temperatura de pirólisis. La identificación cualitativa de compuestos arroja la presencia de: alcohol estearílico ( $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$ ), etilbenceno ( $C_6H_5(CH_2)CH_3$ ), 1,3,5 trimetilbenceno ( $C_6H_3(CH_3)_3$ ), pineno ( $C_{10}H_{16}$ ), n-hexilamina ( $CH_3(CH_2)_5NH_2$ ), hexanal ( $n-C_5H_{11}CHO$ ), di-n-butylamina ( $(C_4H_9)_2NH$ ), ácido heptanoico ( $CH_3(CH_2)_5COOH$ ), aceite de oliva, dimetilgloxima, dietil éter ( $C_2H_5OC_2H_5$ ), aceite de turpentina (trementina), hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ), dietil amina ( $(C_2H_5)_2NH$ ), ácido láurico ( $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ ), trans-2-hexanol, polietilenglicol, ciclohexanona ( $C_6H_{10}O$ ), hexanol ( $C_6H_{13}OH$ ), iso-octano ( $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ ), parafina, etc. En los tres espectros FTIR se detectan básicamente las mismas sustancias solo que las intensidades de las señales varían de espectro a espectro. El hexadecano que es el componente típico del diésel-2 y el iso-octano que es típico de la gasolina están presentes en todos los espectros.

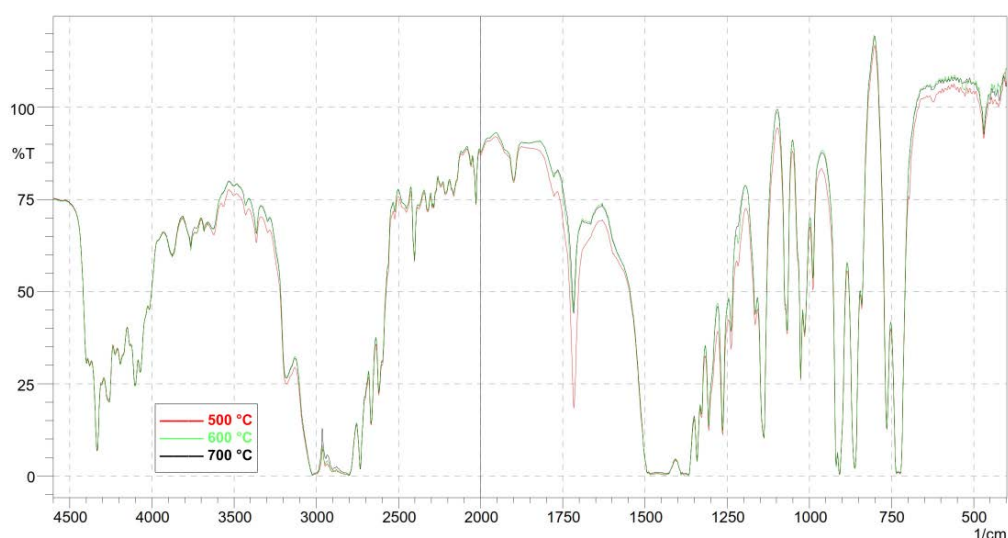


Figura 5.15: Espectro FTIR del bio-petróleo de los CO-1 según la temperatura

Fuente: Elaboración propia

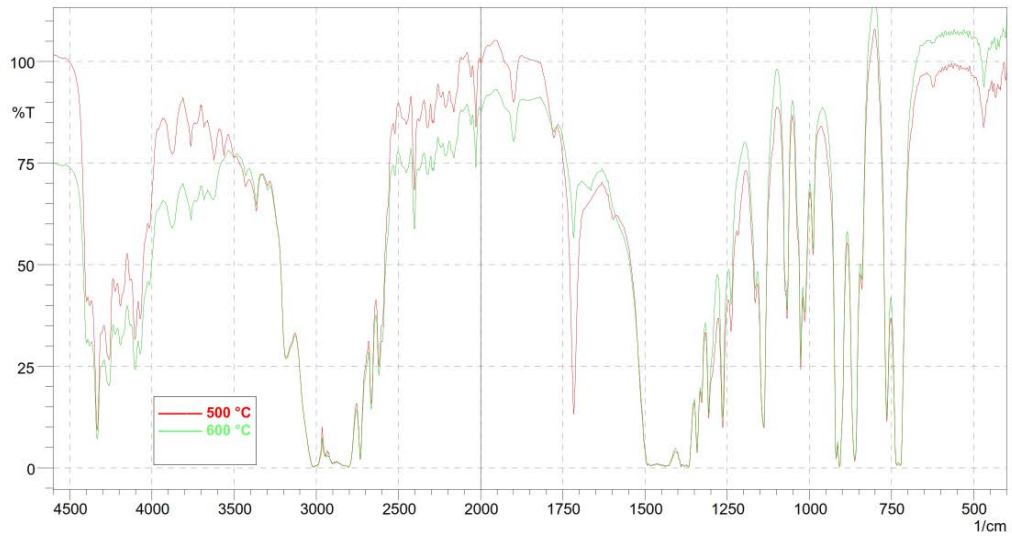


Figura 5.16: Espectro FTIR del bio-petróleo de los CO-2 según la temperatura

Fuente: Elaboración propia

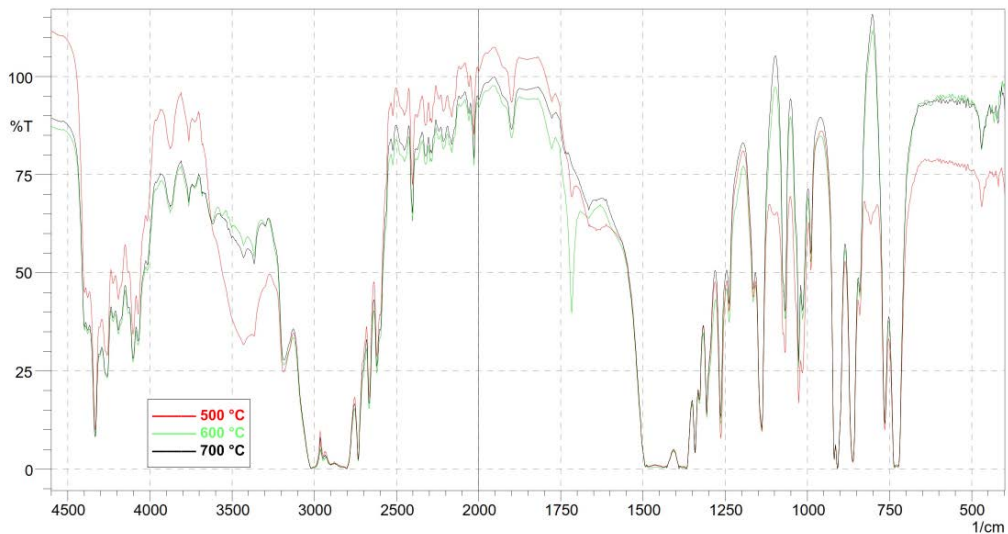


Figura 5.17: Espectro FTIR del bio-petróleo de los CO-3 según la temperatura

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 5.15, 5.16 y 5.17 se muestran agrupados los espectros FTIR del bio-petróleo de las mezclas de los RFV y bagazo —CO-1: 50%RFV y 50%bagazo, CO-2: 75%RFV y 25%bagazo y CO-3:25%RFV y 75%bagazo— según la temperatura de pirólisis. La identificación cualitativa de compuestos arroja la presencia de los mismos compuestos identificados en la pirólisis independiente de los RFV y bagazo con el añadido de sustancias como la

acetofenona ( $C_6H_5COCH_3$ ), etilvinilacetato, vaselina, dietoxietano (etilen glicol dietil eter), etc. En los tres espectros FTIR se detectan básicamente las mismas sustancias solo que las intensidades de las señales varían de espectro a espectro. La presencia de compuestos como la acetofenona y etilvinilacetato indican que se están produciendo reacciones de polimerización y condensación, como ya se menciono los compuestos inorgánicos de la biomasa pueden contener sodio, potasio, etc. que actúan como catalizadores hacia ese tipo de reacciones.

#### 5.4 Caracterización del Carbón

Las propiedades físicas del carbón obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis y con biombras puras (RFV y bagazo) y sus mezclas se evaluaron para su posible uso como combustible.

En la Tabla 5.17 se muestran los resultados obtenidos al realizar el análisis próximo y la determinación del poder calorífico superior (PCS) del carbón. Se puede ver que el PCS varía entre 23.894 a 28.356 MJ/kg. Estudios realizados sobre la pirólisis del bagazo y los RFV arrojan valores del poder calorífico entre 20 a 36 MJ/kg [1, 2, 6, 17]. La influencia de la temperatura de pirólisis sobre el PCS del carbón es prácticamente inexistente, el mayor valor del poder calorífico se registró a la temperatura de 600 °C. En la Figura 5.18 se grafica la evolución del PCS respecto a la composición de bagazo en las mezclas de biomasa que se han pirolizado. En general a medida que aumenta la concentración de bagazo en la mezcla el poder calorífico aumenta hasta el pico de 28.356 MJ/kg que se obtiene con una concentración de 75% de bagazo y a una temperatura de 600 °C. En todos los casos el poder calorífico del carbón obtenido de la pirólisis del bagazo y de las mezclas de RFV y bagazo es mayor que el poder calorífico del carbón obtenido por la pirólisis de los RFV. Asimismo el PCS del carbón es en todos los casos mayor al poder calorífico de la biomasa de partida.

En las Figuras 5.19, 5.20 y 5.21 se muestran el contenido de ceniza, materia volátil y carbono fijo versus la temperatura de pirólisis, se aprecia que el

contenido de ceniza y el carbono fijo aumentan conforme aumenta la temperatura de pirólisis, la materia volátil disminuye a medida que la temperatura aumenta. Estos resultados están conformes a lo que se esperaría ya que a medida que la temperatura aumenta se piroliza la biomasa formando compuestos volátiles que posteriormente originaran bio-petróleo. El aumento del contenido de ceniza se debe a las reacciones de polimerización y recondensación que están formando compuestos estables a temperaturas altas. Finalmente el carbón obtenido tiene mejores propiedades como combustible pues la biomasa de partida tiene un PCS inferior al del carbón.

Tabla 5.17: Caracterización del carbón

Muestra	Temperatura pirólisis (°C)	Análisis próximo (% p/p)				PCS <sup>a</sup> (MJ/kg)
		Ceniza	Materia volátil	Contenido de agua	Carbono fijo	
RFV	300	10.4342	83.1443	2.3212	4.1004	24.1485
	400	10.1614	68.5153	3.1548	18.1685	24.3680
	500	8.0507	67.2992	2.9407	21.7094	24.1760
	600	12.6154	65.8010	2.9601	18.6235	24.1555
	700	16.0953	58.3633	1.4768	24.0645	23.8940
Bagazo	500	9.4238	76.2320	1.4583	12.8859	25.4610
	600	10.3658	64.9143	3.5266	21.1933	24.3710
	700	12.4643	60.0199	3.4580	24.0578	26.5500
CO-1 <sup>b</sup>	500	9.8748	78.0383	3.0609	9.0260	24.9500
	600	10.4074	72.1541	2.4932	14.9453	25.1310
	700	11.3926	66.1483	3.9694	18.4897	24.2950
CO-2 <sup>c</sup>	500	12.0359	70.2081	2.9501	14.8058	24.0260
	600	14.0912	67.5101	4.2773	14.1214	24.9080
	700	15.3156	62.5860	3.1937	18.9047	24.8900
CO-3 <sup>d</sup>	500	9.7598	81.8435	1.1897	7.2070	25.6290
	600	10.7289	77.1299	3.5984	8.5428	28.3560
	700	13.7309	71.0466	1.5347	13.6878	24.0480

<sup>a</sup> Poder calorífico superior

<sup>b</sup> Mezcla de 50%RFV + 50%Bagazo

<sup>c</sup> Mezcla de 75%RFV + 25%Bagazo

<sup>d</sup> Mezcla de 25%RFV + 75%Bagazo

Fuente: Elaboración propia



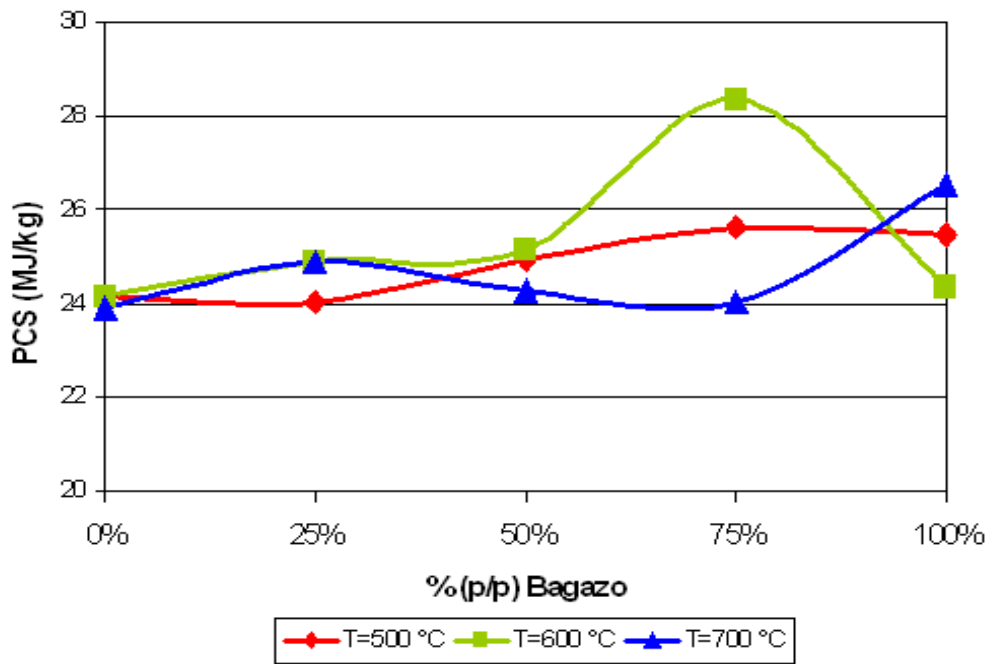


Figura 5.18: Poder calorífico superior de carbón vs composición mezclas

Fuente: Elaboración propia

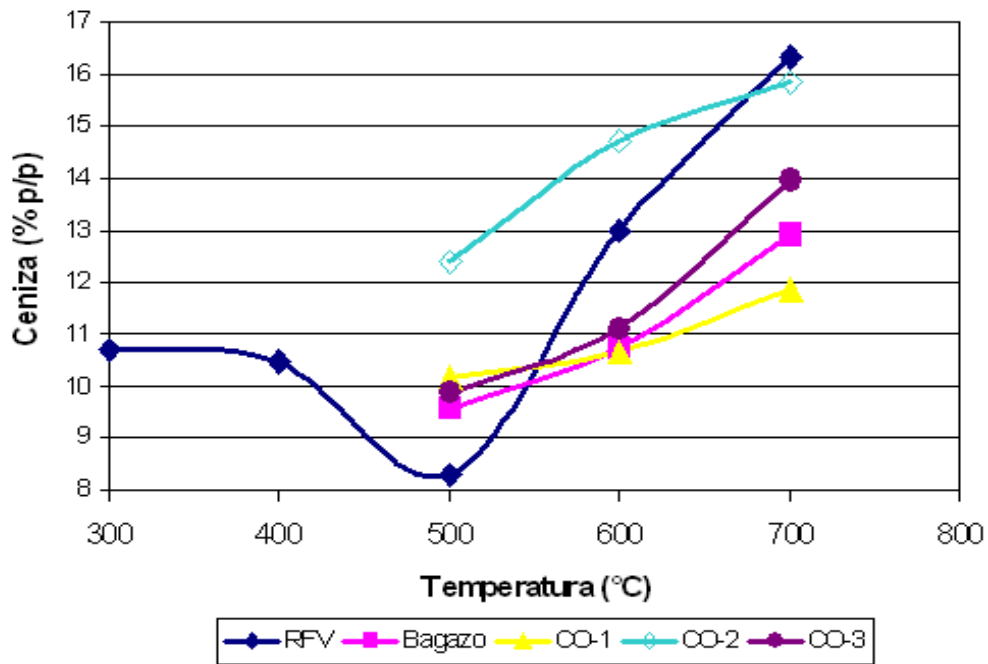


Figura 5.19: Contenido de ceniza vs temperatura de pirólisis

Fuente: Elaboración propia

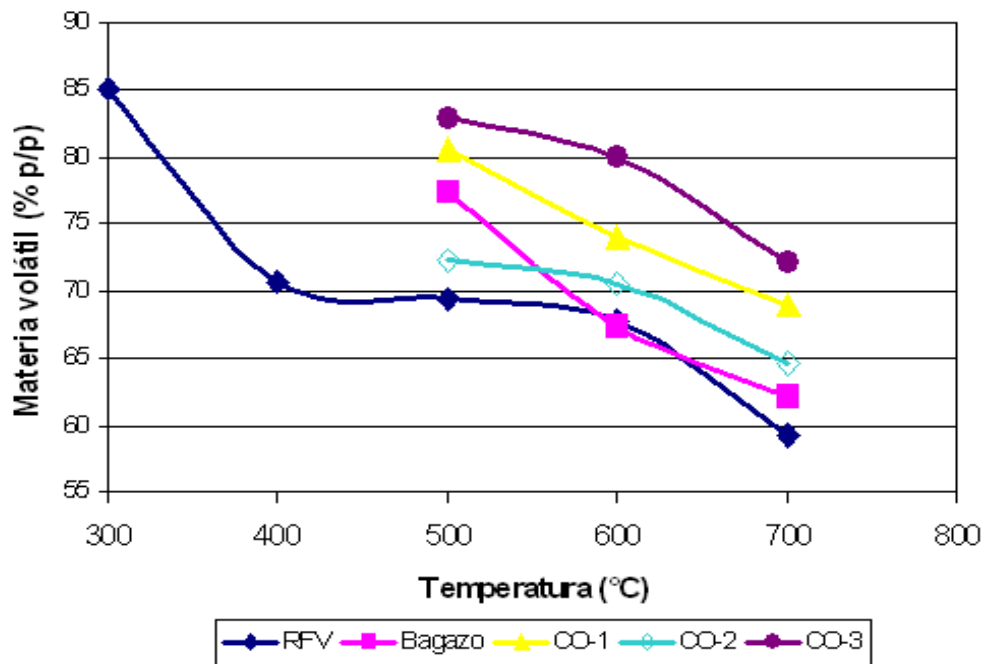


Figura 5.20: Materia volátil vs temperatura de pirólisis

Fuente: Elaboración propia

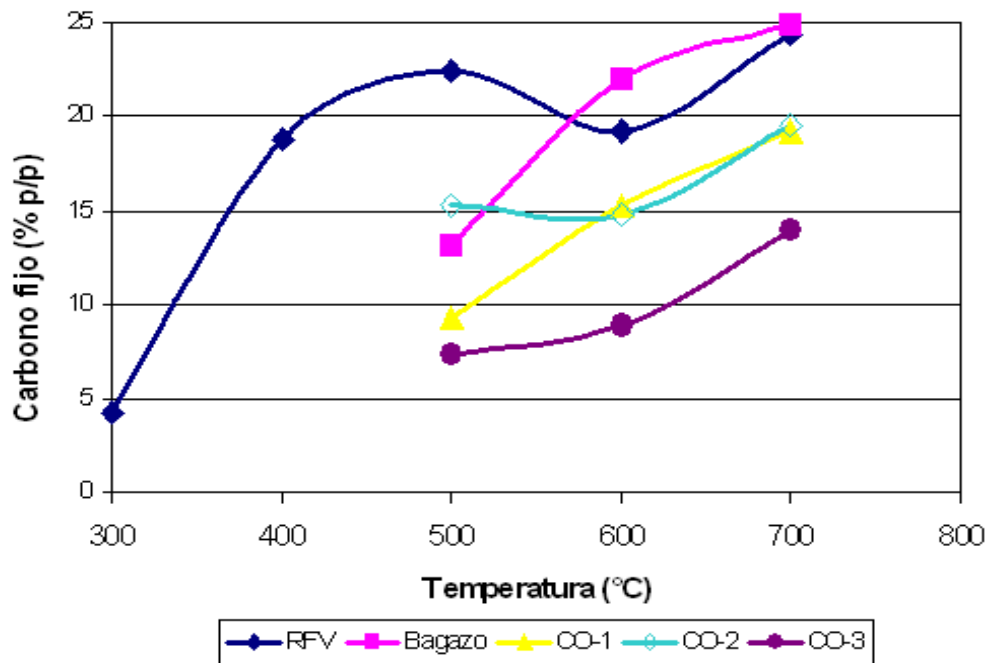


Figura 5.21: Carbono fijo vs temperatura de pirólisis

Fuente: Elaboración propia

Si analizamos el comportamiento de las propiedades —ceniza, materia volátil, carbono fijo (expresados como % p/p en base seca) — respecto a la variación de la concentración del bagazo en las mezclas pirolizadas podemos ver en la Figura 5.22 que a medida aumenta la concentración del bagazo en la mezcla el contenido de ceniza tiende a un comportamiento senoidal, claramente se aprecia que para concentraciones bajas de bagazo el porcentaje de ceniza es mayor a que si se pirolizara el compuesto puro. Esto indica la ocurrencia de reacciones secundarias que producen compuestos refractarios a la temperatura. En la Figura 5.23 se ve la evolución de la materia volátil respecto a la concentración del bagazo, el cual aumenta hasta que la concentración de bagazo es de 75% y cae cuando el bagazo es 100%, ello indica que los promotores de las reacciones secundarias en los RFV y el bagazo están actuando sinérgicamente originando compuestos volátiles que son atrapados en el carbón. Respecto al carbono fijo en las tres isotermas de la Figura 5.24 se nota la misma tendencia decreciente hasta que el contenido de bagazo alcanza el 75% y luego aumenta cuando el bagazo esta al 100%. Ello indica que mucho del carbono esta pasando al bio-petróleo o a la corriente gaseosa.

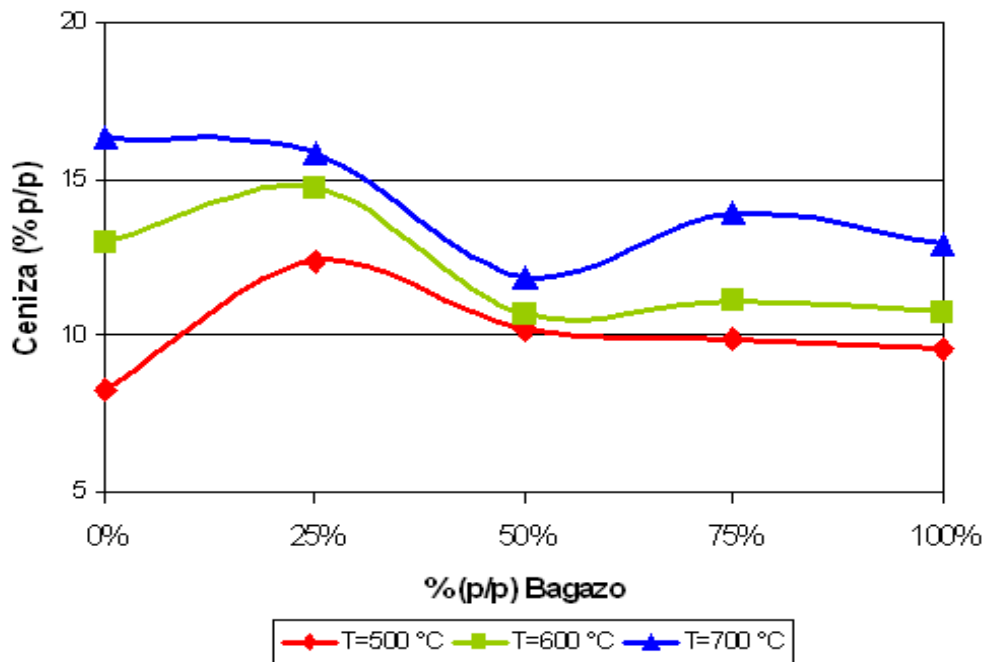


Figura 5.22: Contenido de ceniza vs concentración de bagazo

Fuente: Elaboración propia

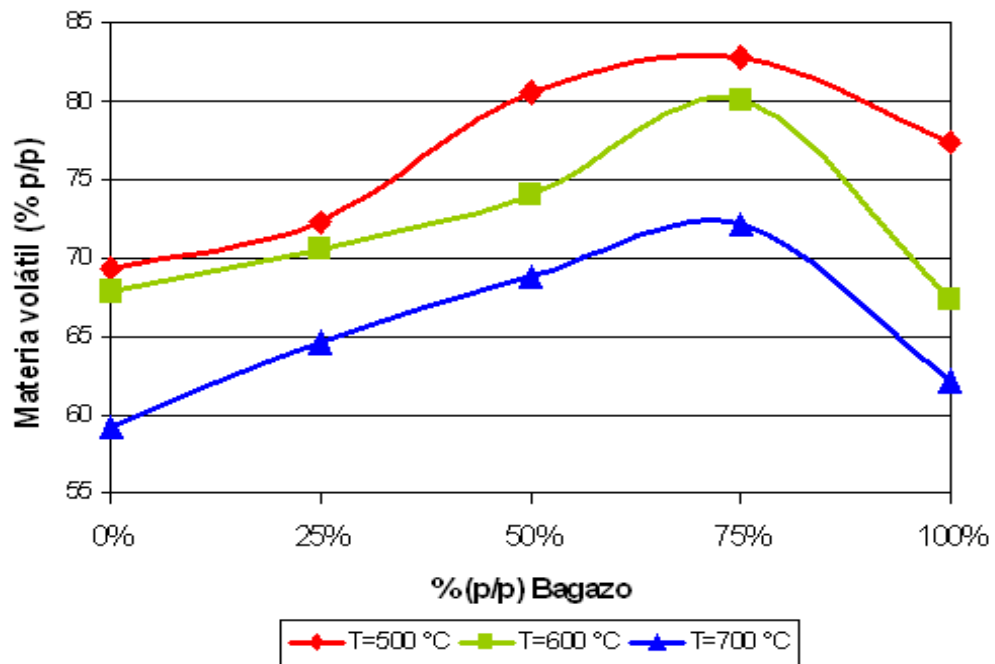


Figura 5.23: Materia volátil vs concentración de bagazo

Fuente: Elaboración propia

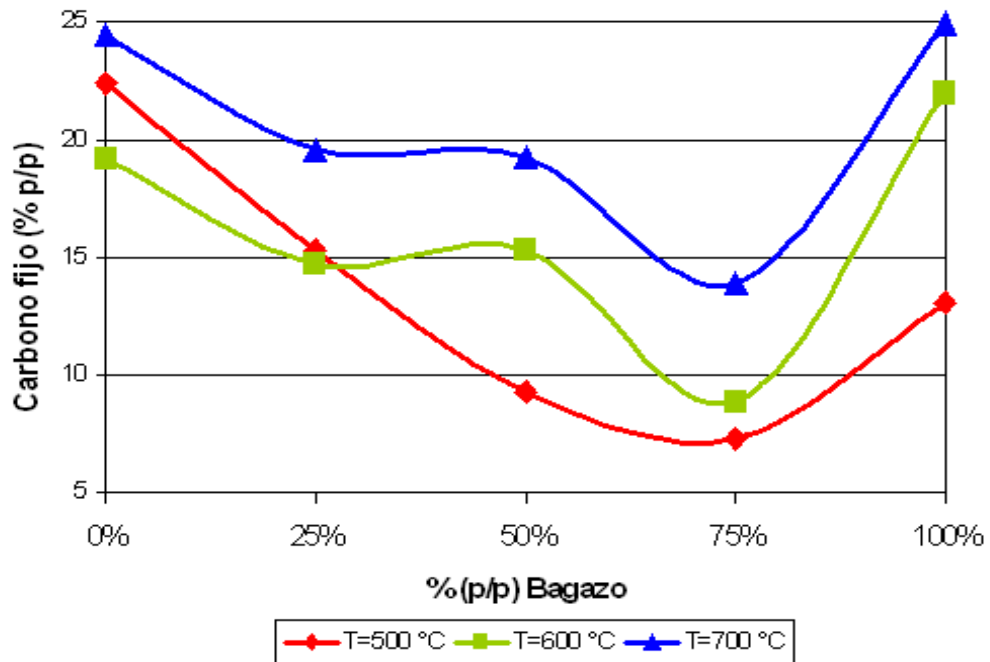


Figura 5.24: Carbono fijo vs concentración de bagazo

Fuente: Elaboración propia

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

#### 6.1 Conclusiones respecto al rendimiento de los productos de la pirólisis.

Se investigó la producción de bio-petróleo a partir de la pirólisis rápida del bagazo de caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos (RFV) de la palma africana. Ambas biomásas se pirolizaron por separado y mezcladas en diferentes proporciones (25%, 50% y 75% de bagazo y el restante de RFV) en un reactor tubular de lecho fijo al vacío. La pirólisis al vacío de esas biomásas lleva a la producción de bio-petróleo, carbón y gases.

El objetivo fue determinar las condiciones del proceso que maximicen la producción de bio-petróleo, para ello se estudio el efecto de la presión de vacío, temperatura de pirólisis, velocidad de calentamiento y de la carga a pirolizar. Las condiciones que maximizan el rendimiento de bio-petróleo se muestran en la Tabla 6.1:

Tabla 6.1: Resumen de resultados de la pirólisis

Parámetro	RFV <sup>a</sup>	CO-2 <sup>b</sup>	CO-1 <sup>c</sup>	CO-3 <sup>d</sup>	Bagazo
Presión (kPa abs)	13.86	13.86	13.86	13.86	13.86
Velocidad calentamiento (°C/m)	9	9	9	9	9
Temperatura pirólisis (°C)	500	600	>700	600	600
Rendimiento de productos (% p/p bs)					
Bio-petróleo	47.12	50.80	>51.43	52.09	55.35
Carbón	34.77	30.74	<27.71	28.61	27.38
Gas	18.10	18.46	>20.86	19.30	17.27

<sup>a</sup> Racimos de frutos vacíos de palma africana

<sup>b</sup> Mezcla de 75%RFV + 25%Bagazo

<sup>c</sup> Mezcla de 50%RFV + 50%Bagazo

<sup>d</sup> Mezcla de 25%RFV + 75%Bagazo

Fuente: Elaboración propia

Las condiciones óptimas en este estudio fueron una presión de vacío de 13.86 kPa abs, velocidad de calentamiento de 9 °C/min y una temperatura de

pirólisis de 500 °C para los RFV y 600 °C para el bagazo. La biomasa que da mejores rendimientos en bio-petróleo es el bagazo (55.35 % p/p).

Las condiciones de presión y velocidad de calentamiento establecidas como óptimas son las mejores que se podían alcanzar con los equipos disponibles por lo que no es descartable que presiones mas bajas o velocidades de calentamiento mayores puedan conseguir mejores rendimientos en bio-petróleo.

Respecto a la copirólisis o pirólisis de las mezclas de RFV y bagazo se establece que los rendimientos en bio-petróleo fluctúan entre los rendimientos de la pirólisis de los compuestos puros. Mayores al caso de la pirólisis de los RFV y menores que en la pirólisis del bagazo. Esto se debe básicamente a la diferente composición estructural del bagazo y los RFV y a la presencia de valores altos de ceniza en ambas biomásas (>4 %) que actúan sinérgicamente para volver mas refractaria a la biomasa, por ello las elevadas temperaturas de pirólisis. Se puede establecer que a medida que aumenta la concentración de bagazo en la mezcla se favorecen la ocurrencia de las reacciones secundarias que llevan al craqueo del bio-petróleo y volátiles para formar gases y agua, como el aumento del rendimiento de gas corre parejo con el aumento en la concentración de bagazo es claro que el efecto sinérgico esta siendo causado por el bagazo.

## 6.2 Conclusiones respecto a la caracterización del Bio-petróleo.

Se determino la calidad del bio-petróleo obtenido efectuando análisis normalizados por ASTM — contenido de agua, punto de fluidez, poder calorífico, viscosidad, ceniza, azufre, densidad, pH y contenido de sólidos —para evaluar su calidad como combustible de los resultados se concluye:

- Para el caso del bio-petróleo obtenido en la pirólisis de los RFV el mejor producto se obtiene a la temperatura de pirólisis de 400 °C, en esas condiciones se tiene el mayor poder calorífico superior (21.31 MJ/kg), menores valores de ceniza, azufre, y contenido de sólidos.

Como factores negativos esta el alto contenido de agua (30% v/v) y baja viscosidad.

- Para el caso del bio-petróleo obtenido en la pirólisis del bagazo el mejor producto se obtiene a la temperatura de pirólisis de 600 °C, en esas condiciones se tiene el mayor poder calorífico superior (13.49 MJ/kg), valores moderados de ceniza, azufre, y contenido de sólidos. Como factores negativos esta el alto contenido de agua (61.54 % v/v) y ceniza (0.1003 %). Si consideramos el contenido de agua como criterio de selección el bio-petróleo obtenido a 500 °C seria el más adecuado, a esa temperatura el poder calorífico (11 MJ/kg) es menor que a 600 °C pero el contenido de agua (20.83 % v/v), viscosidad, azufre y ceniza son mejores que a 600 °C.
- Los bio-petróleos obtenidos en la copirólisis de los RFV y el bagazo muestran contenidos de agua que están en el rango de 30 a 65% v/v, asimismo el poder calorífico superior consistentemente esta por debajo de 1 MJ/kg. Se establece que en todos los casos la copirólisis origina mas agua que la pirólisis de los productos puros, básicamente debido al alto contenido de ceniza en la biomasa, a su contenido de lignina (no determinado) y composición estructural que favorecen las reacciones secundarias que llevan a la formación de agua y gases. Esto merma la calidad del producto obtenido haciéndolo no aplicable como combustible.

De los resultados obtenidos en la evaluación de las condiciones de pirólisis y en el análisis de la calidad del bio-petróleo obtenido en la copirólisis de los RFV y bagazo se puede concluir que la pirólisis de las mezclas de bagazo y RFV no es una alternativa adecuada ya que las temperaturas de proceso son elevadas ( $\geq 600$  °C), los rendimientos de bio-petróleo menores al de las cargas separadas y la calidad del producto no es la adecuada para ser empleado como combustible por su elevado contenido de agua.

Las propiedades del bio-petróleo obtenido en la pirólisis de los RFV y del bagazo se comparo con el crudo peruano de la zona selva y talara, de ello se desprende que el bio-petróleo de los RFV es el que posee características mas

parecidas al crudo selva. El bio-petróleo del bagazo cumple para el contenido de azufre, se acerca a los valores mínimos de la viscosidad, densidad y poder calorífico superior, las restantes propiedades no cumplen. De modo similar al crudo que sale del pozo es una mezcla de petróleo, agua, gas y sedimentos que debe ser acondicionado para el proceso de refinación, el bio-petróleo debe ser acondicionado para reducir el contenido de agua y contenido de sólidos.

La composición química del bio-petróleo se investigó empleando la técnica analítica de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Se determinó el espectro FTIR e identifiqué cualitativamente los compuestos presentes. Los espectros obtenidos son parecidos lo que indica que sus grupos funcionales deben ser también similares. Las vibraciones de estiramiento en torno a 3200 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  señalan la presencia de alcoholes y fenoles. La vibración de estiramiento de los enlaces C-H entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y las vibraciones de deformación de los enlaces C-H entre 1350 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de alcanos. La presencia de hidrocarburos unidos a anillos aromáticos está asociada a la banda alrededor de los 3100  $\text{cm}^{-1}$ . En el análisis cualitativo a la temperatura de máximo rendimiento de líquidos se detectó la presencia de alcohol estearílico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$ ), etilbenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 1,3,5 trimetilbenceno ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ), pineno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), n-hexilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ ), hexanal ( $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ ), di-n-butilamina ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ ), ácido heptanoico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ), aceite de oliva, dimetilglioxima, dietil éter ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ), aceite de turpentina (trementina), hexadecano ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ), dietil amina ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ), ácido láurico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ), trans-2-hexanol, polietilenglicol, ciclohexanona ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ), hexanol ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ), iso-octano ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), entre otros. El hexadecano que es el componente típico del diésel-2 y el iso-octano que es típico de la gasolina están presentes en todos los espectros.

El bio-petróleo obtenido en la copirólisis del bagazo y los RFV —mezclas, CO-1: 50%RFV y 50%bagazo, CO-2: 75%RFV y 25%bagazo y CO-3: 25%RFV y 75%bagazo— analizado por espectroscopia FTIR arroja la presencia de los mismos compuestos identificados en la pirólisis independiente de los RFV y bagazo con el añadido de sustancias como la acetofenona ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ),



etilvinilacetato, vaselina, dietoxietano (etilen glicol dietil éter), etc. En los espectros FTIR se detectan básicamente las mismas sustancias solo que las intensidades de las señales varían de espectro a espectro. La presencia de compuestos como la acetofenona y etilvinilacetato indican que se están produciendo reacciones de polimerización y condensación. Esta confirma que los compuestos inorgánicos de la biomasa que pueden contener sodio, potasio, etc. actúan como catalizadores hacia ese tipo de reacciones.

La precisión del análisis cualitativo es dependiente del tipo de librería de espectros empleada en la búsqueda, en esta investigación se contó con una librería básica de compuestos orgánicos provista por el software IRsolution y una librería genérica de Nicodom Ltd, los resultados serian mejores de haberse contado con librerías especializadas.

### 6.3 Conclusiones respecto a la caracterización del Carbón.

Se realizó el análisis próximo y la determinación del poder calorífico superior (PCS) del carbón. El PCS varía entre 23.894 a 28.356 MJ/kg. La influencia de la temperatura de pirólisis sobre el PCS del carbón es prácticamente inexistente, el mayor valor del poder calorífico se registró a la temperatura de 600 °C. En todos los casos el poder calorífico del carbón obtenido de la pirólisis del bagazo y de las mezclas de RFV y bagazo es mayor que el poder calorífico del carbón obtenido por la pirólisis de los RFV. Asimismo el PCS del carbón es en todos los casos mayor al poder calorífico de la biomasa de partida.

El contenido de ceniza y carbono fijo aumentan conforme aumenta la temperatura de pirólisis, la materia volátil disminuye a medida que la temperatura aumenta. Estos resultados están conformes a lo que se esperaría ya que a medida que la temperatura aumenta se piroliza la biomasa formando compuestos volátiles que posteriormente originaran bio-petróleo. El aumento del contenido de ceniza se debe a las reacciones de polimerización y recondensación que están formando compuestos estables a temperaturas altas.

Si analizamos el comportamiento de las propiedades —ceniza, materia volátil, carbono fijo (expresados como % p/p en base seca) — respecto a la variación de la concentración del bagazo en las mezclas pirolizadas vemos que a medida aumenta la concentración del bagazo en la mezcla el contenido de ceniza varía senoidalmente, claramente se aprecia que para concentraciones bajas de bagazo el porcentaje de ceniza es mayor a que si se pirolizara el compuesto puro. Esto indica la ocurrencia de reacciones secundarias que producen compuestos refractarios a la temperatura. Respecto a la materia volátil versus la concentración del bagazo, ella aumenta hasta que la concentración de bagazo es de 75% y cae cuando el bagazo es 100%, esto indica que los promotores de las reacciones secundarias en los RFV y el bagazo están actuando sinérgicamente originando compuestos volátiles que son atrapados en el carbón. Respecto al carbono fijo hay una tendencia decreciente hasta que el contenido de bagazo alcanza el 75% y luego aumenta cuando el bagazo está al 100%. Ello indica que mucho del carbono está pasando al bio-petróleo o a la corriente gaseosa.

El carbón obtenido puede ser empleado como combustible debido a su relativamente alto poder calorífico superior. Asimismo puede tener aplicaciones en la fabricación de carbón activado.

#### 6.4 Conclusiones finales.

Es factible obtener fracciones líquidas llamadas bio-petróleo en la pirólisis al vacío del bagazo de la caña de azúcar y de los racimos de frutos vacíos de la palma africana (RFV). Las condiciones operativas son relativamente moderadas en presión (13.86 kPa abs) y temperatura (500 – 600 °C).

Se obtienen como subproductos carbón con un poder calorífico superior que lo hace apto para ser empleado como combustible y gases incondensables los cuales no han sido investigados en el presente estudio.

El bagazo es un subproducto de la industria azucarera y del etanol, los RFV son subproductos de la industria del aceite de palma africana. En ambos

casos estos residuos se emplean en parte para la producción de energía en sus procesos industriales y el remanente es desechado. La densificación energética empleando procesos termoquímicos como la pirólisis originan productos como el bio-petróleo y carbón que pueden ser fácilmente almacenados, transportados y empleados como combustible en diversas áreas industriales.

El bio-petróleo obtenido requiere un proceso de acondicionamiento o mejora para cumplir las especificaciones de calidad que lo hagan factible de ser empleado como carga de los procesos de refinación de petróleo actualmente existentes en el país.

Del análisis de la composición química del bio-petróleo se puede establecer que es una fuente prometedora de productos químicos —alcoholes y fenoles por ejemplo— lo cual básicamente depende de las condiciones operativas de la pirólisis. Por tanto la factibilidad de integrar la producción de bio-petróleo y compuestos químicos es una ruta que se debería analizar.

## **CAPÍTULO 7**

### **RECOMENDACIONES**

#### 7.1 Recomendaciones sobre el proceso experimental.

Es recomendable investigar la pirólisis del bagazo y RFV a velocidades de calentamiento mayores a 9 °C/min. Los procesos de pirólisis rápida a presión atmosférica emplean velocidades de calentamiento de 100°C/min. Respecto a la presión una reducción moderada entre 8 a 5 kPa abs sería aconsejable, ello unido a un diseño de reactor en continuo que permita procesar mayores cargas de biomasa. La mayor velocidad de calentamiento unida a menores tiempos de residencia favorecen las reacciones de formación de bio-petróleo y disminuyen la ocurrencia de reacciones secundarias que llevan a la formación de agua y gases.

El sistema de condensación debe ser mejorado y debe investigarse la posibilidad de efectuar el enfriamiento rápido empleando un producto orgánico para realizar una condensación semejante al proceso de enfriamiento en la producción de etileno, donde los productos del craqueo al vapor son puestos en contacto con un aceite y el calor de cambio de fase origina la condensación del producto deseado. El enfriamiento rápido favorece la formación de bio-petróleo.

Se debe investigar los gases originados en el proceso de pirólisis, cuantificándolos y caracterizándolos. Para la cuantificación es necesario medir el flujo másico y/o volumétrico del gas y para la caracterización se puede optar por un análisis en línea (FTIR o CG) o un análisis por lotes tomando muestras para ensayos posteriores.

Se recomienda que para el análisis del contenido de agua se emplee la titulación de Karl Fischer y para la determinación de la viscosidad se empleen viscosímetros rotacionales.

Se debe disminuir el contenido de sólidos en el bio-petróleo y para ello sería recomendable investigar el uso de precipitadores electrostáticos en la zona de reacción o antes del sistema de condensación.

## 7.2 Recomendaciones sobre la carga.

Para mejorar el rendimiento de productos y favorecer la producción de bio-petróleo se recomienda investigar métodos de acondicionamiento de la biomasa para reducir el contenido de ceniza como puede ser el lavado con agua o ácido como sugiere la investigación realizada por Das et al. [1].

Una opción a estudiar en la pirólisis de la biomasa es el empleo de catalizadores como la alúmina que se añadiría en la carga que se está procesando, otra alternativa es emplear catalizadores en lecho fijo entre la zona de reacción y la zona de condensación para orientar hacia la formación de compuestos orgánicos no oxigenados.

La pirólisis es un proceso que puede agregar valor a los residuos industriales y domésticos. Cargas prometedoras que se recomienda estudiar son: residuos de la industria petrolera como los recortes de perforación y borras de tanques de almacenamiento, fangos de las lagunas de oxidación o sistemas de tratamiento de aguas servidas que tienen un alto contenido de materia orgánica, residuos orgánicos de los sistemas de tratamiento de las industrias pesqueras y compuestos como llantas y envases plásticos en general.

## 7.3 Recomendaciones sobre los productos obtenidos.

El bio-petróleo obtenido necesita ser mejorado para poder ser empleado como carga de procesos de refinación o para ser usado como combustible (Diesel 2). Se debe reducir su contenido de agua y oxígeno para elevar el poder calorífico. Se recomienda investigar procesos de remoción de agua y la hidrogenación catalítica para reducir el contenido de oxígeno.

El carbón obtenido puede ser empleado como combustible para ello debe investigarse el mejor modo en que puede ser usado ya sea formando briquetas o pellets. Otra alternativa a investigar es la formación de lodos combustibles (*slurry*) entre el carbón, agua y petróleo o fracciones de petróleo para su empleo en equipos industriales como hornos de proceso.

Asimismo el carbón es un precursor para la fabricación de carbón activado, para ello se necesita realizar una determinación de las propiedades como área superficial (BET), número de yodo, densidad, tamaño de partículas, etc. que no se han investigado en el presente estudio.

El carbón es un potencial fertilizante de suelos degradados por lo que es recomendable su estudio para estos fines.

#### 7.4 Recomendaciones generales.

La existencia de abundante biomasa residual producto de los procesos industriales agroindustriales —industria de la caña de azúcar, palma africana, etc. — en la zona central y norte de la costa y en la selva peruana, sugiere la necesidad de investigar el proceso termoquímico de la pirólisis integrado al proceso de refinación de petróleo. La demanda de combustibles aumentará en el país en el futuro cercano y las necesidades de hallar un uso sustentable de los residuos agroindustriales es prioritario.

Como las propiedades de la biomasa varían de acuerdo a la estacionalidad, tipo de suelo, modo de procesamiento, etc. es necesario investigar la composición del bagazo y los racimos de frutos vacíos de la palma aceitera en periodos de tiempo prolongados para establecer composiciones “típicas” que permitan generalizar los resultados de las investigaciones que se puedan realizar sobre esas u otras biomásas.

## **CAPÍTULO 8**

### **FUENTES DE INFORMACIÓN**

#### Capítulo 1

- [1] U.S. Census Bureau: Total midyear population for the world: 1950-2050.  
<http://www.census.gov/population/international/data/idb/worldpoptotal.php>  
Accesado: 30-jun-2011.
  
- [2] BP: Statistical review of world energy 2011.  
<http://www.bp.com/sectionbodycopy.do?categoryId=7500&contentId=7068481>.  
Accesado: 30-jun-2011.
  
- [3] BP, Energy outlook 2030.  
<http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9037134&contentId=7068677>.  
Accesado: 30-jun-2011.
  
- [4] Shuit, S.H., Tan, K.T., Lee, K.T., Kamaruddin, A.H. (2009). Oil palm biomass as a sustainable energy source: A Malaysian case study. *Energy*, 34. 1225–1235.
  
- [5] IPCC, Climate Change 2007: Synthesis report.  
[http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/syr/en/spm.html](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/spm.html)  
Accesado: 30-jun-2011.
  
- [6] Dale, B. (2008). Biofuels: Thinking clearly about the issues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(11). 3885–3891.
  
- [7] Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50. 2239–2249.

- [8] Ozbay N., Pütün A.E., Pütün E. (2006). Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yield and compositions. *International Journal of Energy Research*, 30(7). 501–510.
- [9] Kantarelis E., Zabaniotou A. (2009). Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture. *Bioresource Technology*, 100(2). 942–947.
- [10] Demirbas A. (2003). Fuel conversional aspects of palm oil and sunflower oil. *Energy Sources*, 25. 457–66.
- [11] Hussain, A., Ani, F.N., Darus, A.N., Ahmed, Z. (2006). Thermogravimetric and thermochemical studies of malaysian oil palm shell waste. *Jurnal Teknologi*, 45(A). 43–53.
- [12] Deris R. R. R., Sulaiman M. R., Darus F. M., Mahmud M. S. y Bakar N. A., Pyrolysis of oil palm trunk (OPT). In: Som, M.A., Veluri M.V.P.S., Savory, R.M., Aris, M.J. and Yang, Y.C. (Ed.). *Proceedings of the 20th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE 2006)*, 19 - 21 December 2006, UiTM Shah Alam, Selangor. 245–250. Shah Alam: University Publication Center (UPENA).
- [13] Gómez A., Klose W., Rincón S., *Pirólisis de biomasa: Cuesco de palma de aceite*. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia e Instituto de Ingeniería Térmica, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad de Kassel. Kassel University Press 2008.
- [14] Rocha J.D., et al. (2002). The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil, *World Renewable Energy Congress VII (WREC 2002)*.



- [15] Wiggers, V.R., Wisniewski Jr, A., Madureira, L.A.S., Chivanga Barros, A.A., Meier, H.F. (2009). Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel*, 88(11). 2135–2141.
- [16] Wilkomirsky I., Development of a flash pyrolysis process in a three- stages fluidized bed reactor,  
[http://books.google.es/books?id=xK4u7iEP8RwC&lpg=PA95&ots=9k1ohJPYOU&dq=wilkomirsky%20igor%20development%20of%20a%20flash%20pyrolysis%20process%20in%20a%20three%20stages%20fluidized%20bed%20reactor&pg=PA95#v=onepage&q=wilkomirsky%20igor%20development%20of%20a%20flash%20pyrolysis%20process%20in%20a%20three%20stages%20fluidized%20bed%20reactor&pg=PA95#v=onepage&q=wilkomirsky%20igor%20development%20of%20a%20flash%20pyrolysis%20process%20in%20a%20three%20stages%20fluidized%20bed%20reactor&f=false](http://books.google.es/books?id=xK4u7iEP8RwC&lpg=PA95&ots=9k1ohJPYOU&dq=wilkomirsky%20igor%20development%20of%20a%20flash%20pyrolysis%20process%20in%20a%20three%20stages%20fluidized%20bed%20reactor&pg=PA95#v=onepage&q=wilkomirsky%20igor%20development%20of%20a%20flash%20pyrolysis%20process%20in%20a%20three%20stages%20fluidized%20bed%20reactor&f=false)  
Accesado: 30-jun-2011.
- [17] Penedo Medina, M., Sánchez del Campo Lafita, A., Falcón Hernández, J. (2008). Pirólisis del bagazo de caña a escala de laboratorio. Parte I: Influencia de condiciones de operación en el rendimiento de productos. *Tecnología Química*, (XXVIII). 61–70.

## Capítulo 2

- [1] Gianella, J. (2008). Cambio de matriz energética y biocombustibles (I parte). *Coyuntura: Análisis económico y social de actualidad*, CISEPA-PUCP-Perú. Nov-Dic 2008, 4(21). 21–25.
- [2] Perú: Ministerio de Energía y Minas, Balance nacional de energía 2010.  
<http://www.minem.gob.pe/publicacionesDownload.php?idPublicacion=418>  
Accesado: 30-ene-2013.
- [3] BP: Statistical review of world energy 2011.  
[http://www.bp.com/assets/bp\\_internet/globalbp/globalbp\\_uk\\_english/reports\\_and\\_publications/statistical\\_energy\\_review\\_2011/STAGING/local\\_assets/pdf/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_full\\_report\\_2011.pdf](http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf)  
Accesado: 30-ago-2011.

- [4] Castro, P., Coello, J., Castillo, L., Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú, Soluciones Practicas-ITDG, Lima (2007).
- [5] Gómez A., Klose W., Rincón S., Pirólisis de biomasa: Cuesco de palma de aceite. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia e Instituto de Ingeniería Térmica, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad de Kassel. Kassel University Press 2008.
- [6] Connor, D.J., Hernandez, C.G., Chapter 4: Crops for biofuel: current status and prospects for the future. In: Proceedings of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) International Biofuels Project Rapid Assessment, 22 - 25 September 2008, Gummersbach, Germany. R.W. Howarth and S. Bringezu, editors. 2009. <http://cip.cornell.edu/scope/1245782004>  
Accesado: 30-jun-2011.
- [7] Mesa Pérez, J. M. (2004). Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.
- [8] Balat, M. (2008). Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(11), 620–635.
- [9] Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50. 3147–3157.
- [10] Shuit, S.H., Tan, K.T., Lee, K.T., Kamaruddin, A.H. (2009). Oil palm biomass as a sustainable energy source: A Malaysian case study. *Energy*, 34(9). 1225–1235.

- [11] Preinversión, (2004). Promoción del cultivo e industrialización de la palma aceitera en el Perú.  
<http://www.proinversion.gob.pe/RepositorioAPS/0/0/JER/PUBLICACIONES/documentos/ProInversion-PromocionDeLaPalmaAceitera.pdf>  
Accesado: 30-jun-2011.
- [12] Raygada Zambrano, R. (2005). Manual técnico para el cultivo de la palma aceitera. Comisión Nacional para el Desarrollo y Vida sin Drogas - DEVIDA y Proyecto de Desarrollo Alternativo Tocache-Uchiza - PRODATU. Perú.
- [13] JIRCAS Research Highlights 2008. Potential of old oil palm trunks as feedstock for bioethanol.  
[http://www.jircas.affrc.go.jp/english/publication/highlights/2008/2008\\_18.html](http://www.jircas.affrc.go.jp/english/publication/highlights/2008/2008_18.html)  
Accesado: 30-jun-2011.
- [14] Mohammed, M.A.A., Salmiaton, A., Wan Azlina, W.A.K.G., Mohammad Amran, M.S., Fakhru'l-Razi, A., Taufiq-Yap, Y.H. (2011). Hydrogen rich gas from oil palm biomass as a potential source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1258–1270.
- [15] Bazmi, A.A., Zahedi, G., Hashim, H. (2011). Progress and challenges in utilization of palm oil biomass as fuel for decentralized electricity generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 574–583.
- [16] Jauregui, S., Velazco, N. (2010). Informe de clasificación: PALMAS DEL ESPINO S. A. y Subsidiarias. Equilibrium Clasificadora de Riesgo S.A., Lima, Perú.  
<http://www.equilibrium.com.pe/Palmas.pdf>  
Accesado: 30-jun-2011.

- [17] Sumathi, S., Chai, S.P., Mohamed, A.R. (2008). Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2404–2421.
- [18] Basiron, Y., Weng, C.K. (2004). The oil palm and its sustainability. *Journal of Oil Palm Research*, 16(1), 1–10.
- [19] Li, J., Yin, Y., Zhang, X., Liu, J., Yan, R. (2009). Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(22), 9108–9115.
- [20] Perú: Ministerio de Agricultura, Base de datos de la OEEE (cultivos). Series históricas de producción agrícola - Compendio estadístico [http://frenteweb.minag.gob.pe/sisca/?mod=consulta\\_cult](http://frenteweb.minag.gob.pe/sisca/?mod=consulta_cult)  
Accesado: 30-jul-2011.
- [21] Asadi, Mosen (PhD), Beet-Sugar handbook, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. (2007).
- [22] Chávez Cabrera, A. (2003). Caracterización de la cadena productiva de caña de azúcar. Ministerio de Agricultura (MINAG)-Perú.
- [23] Coordinación BNDES y CGEE. Bioetanol de caña de azúcar: Energía para el desarrollo sostenible. 1<sup>era</sup> Ed., Río de Janeiro, Nov. 2008. <http://www.bioetanoldecanadeazucar.org>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [24] Augstburger, F., Berger, J., Censkowsky, U., Heid, P., Milz, J., Streit, C. (2000). Agricultura orgánica en el trópico y subtropico, Guías de 18 cultivos: Caña de azúcar. Asociación Naturland - 1<sup>a</sup> edición. Alemania. <http://www.naturland.de>  
Accesado: 30-ago-2011.

- [25] Triana, O., Leonard, M., Saavedra, F., Fernández, N., Gálvez, G., Peña, E. (1990). Atlas del bagazo de la caña de azúcar. Publicación del Grupo de Países Latinoamericanos y del Caribe Exportadores de Azúcar (GEPLACEA). Secretariado. Serie: Diversificación, GEPLACEA/PNUD. <http://www.sugarresearch.library.qut.edu.au/102/>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [26] NETAFIM, Departamento de Agricultura. Caña de azúcar: Morfología del crecimiento. [http://www.sugarcane crops.com/s/growth\\_morphology/](http://www.sugarcane crops.com/s/growth_morphology/)  
Accesado: 30-ago-2011.
- [27] NETAFIM, Riego. Caña de azúcar: Introducción. <http://www.netafim-latinamerica.com/crop/sugarcane>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [28] Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). (2007). Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas: I. Etanol. San José, Costa Rica. <http://www.iica.int>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [29] Reyes Montiel, J.L. (2003). La biomasa cañera como alternativa para el incremento de la eficiencia energética y la reducción de la contaminación ambiental. *Centro de Estudio de Termoenergética Azucarera (CETA), UCLV*, 30(2), 14-20.
- [30] E. Bocci, E., Di Carlo, A., Marcelo, D. (2009). Power plant perspectives for sugarcane mills. *Energy*, 34, 689–698.
- [31] Neri Segura, F.J., Sandoval Jabalera, R., Arias Del Campo, E., Salinas Gutiérrez, J., Delgado Vigil, E., López Ortiz, A., Collins-Martínez, V. (2010). Pirólisis a baja temperatura del bagazo de caña de azúcar para la producción de combustibles líquidos. Memorias de congreso. X Congreso

Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. Tecnológico de Monterrey. Toluca-México.

- [32] Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*. XXXI(2), Mayo/Agosto, 36–43.
- [33] Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K. (2007). A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel*. 86(12-13), 1710–1719.
- [34] Manyà, J.J., Arauzo, J. (2008). An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chemical Engineering Journal*. 139(3), 549–561.
- [35] Gaur, S., Reed, T.B. (1995). An atlas of thermal data for biomass and other fuels. National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-433-7965. 2-34.  
<http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/7965.pdf>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [36] Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H., Tan, J. (2010). The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*. 51(5), 983-987.
- [37] Tushar, M. (2008). Seminar Report: Bagasse as alternative fuel. India.  
<http://es.scribd.com/doc/7027056/Bagasse-as-Alternate-Fuel>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [38] Carrier, M., Hugo, T., Gorgens, J., Knoetze, H. (2011). Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 18-26.

- [39] Ranade, P.M., Kawre, J.P. A seminar report on: Hydrogen from biomass, College of Engineering and Technology, Akola. India.  
<http://es.scribd.com/doc/7365674/hydrogen-from-biomass>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [40] Pandey, A., Handbook of plant-based biofuels, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton (2009).
- [41] Kimes, L. (2007). Biomass conversion: Emerging technologies, feedstocks, and products. EPA/600/R-07/144.  
<http://purl.access.gpo.gov/GPO/LPS93285>.  
Accesado: 30-ago-2011.
- [42] Prins, W. (2009). Biomass fast pyrolysis, biorefinery opportunities and catalysis. Ghent University, BE.  
<http://www.docstoc.com/docs/36678581/Thermochemical-Conversion-of-Biomass---PDF>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [43] Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50. 2239–2249.
- [44] Brownsort, P.A. (2009). Biomass pyrolysis processes: Performance parameters and their influence on biochar system benefits. Master of Science Thesis, University of Edinburgh.
- [45] Bridgwater, A.V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*. 8(2), 21-49.
- [46] Overend, R.P. (2008). Thermochemical conversion of biomass. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.  
[http://www.zetatal10.com/docs/Gasifiers/Thermochemical\\_Conversion\\_Of\\_Biomass\\_2008.pdf](http://www.zetatal10.com/docs/Gasifiers/Thermochemical_Conversion_Of_Biomass_2008.pdf)  
Accesado: 30-ago-2011.

- [47] Demirbas, A. (2009). Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 31(13), 1186–1193.
- [48] Demirbas, A., Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*. 24(5), 471-482.
- [49] Klass, D.L., Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. Academic Press, New York (1998).
- [50] Demirbas, M.F., Balat, M. (2007). Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 66, 797-804.
- [51] Demirbas, A. (2004). Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. *Energy Sources*. 26(8), 715-730.
- [52] Gupta, R.B., Demirbas, A., Gasoline, diésel, and ethanol biofuels from grasses and plants. Cambridge University Press. New York (2010).
- [53] Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- [54] The Japan Institute of Energy. The asian biomass handbook: A guide for biomass production and utilization.  
[http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/English/Part-0\\_E-080917.pdf](http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/English/Part-0_E-080917.pdf)  
Accesado: 30-ago-2011.
- [55] Czernik, S. (2002). Review of fast pyrolysis of biomass. National Renewable Energy Laboratory.  
<http://www.nh.gov/oep/programs/energy/documents/biooil-nrel.pdf>  
Accesado: 30-ago-2011.



- [56] Bridgwater, T., Gyftopoulou, E. (2005). Fast pyrolysis of biomass: Technology and applications. Aston University Bio-Energy Research Group, Birmingham, UK.  
<http://ebookbrowse.com/15-elma-gyftopoulou-aston-university-pdf-d59920784>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [57] Raja, S. A., Kennedy, Z.R., Pillai, B.C., Lee, C.L.R. (2010). Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor. *Energy*. 35, 2819-2823.
- [58] FAO. 7. The research progress of biomass pyrolysis processes  
<http://www.fao.org/docrep/T4470E/t4470e0a.htm>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [59] Sadaka, S. Pyrolysis. Center for Sustainable Environmental Technologies, Iowa State University.  
<http://bioweb.sungrant.org/NR/rdonlyres/57BCB4D0-1F59-4BC3-A4DD-4B72E9A3DA30/0/Pyrolysis.pdf>  
Accesado: 30-ago-2011.
- [60] Sukiran, M.A.B. (2008). Pyrolysis of empty oil palm fruit bunches using the quartz fluidised-fixed bed reactor. M.Sc. Thesis. Faculty of Science. University of Malaya. Kuala Lumpur.
- [61] Dong, D. (2000). Thermal cracking of gas oil in helical coil reactor. M.Sc. Thesis. Department of Chemical and Petroleum Engineering. University Calgary.
- [62] Deris, R. R. R., Sulaiman, M. R., Darus, F. M., Mahmud, M. S. Bakar, N. A. (2006). Pyrolysis of oil palm trunk (OPT). In: Som, M.A., Veluri, M.V.P.S., Savory, R.M., Aris, M.J. and Yang, Y.C. (Ed.). Proceedings of the 20th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE 2006),

19 - 21 December 2006, UiTM Shah Alam, Selangor. pp 245 – 250. Shah Alam: University Publication Center (UPENA).

- [63] Putun, E., Kockar, O.M., Gercel, F., Ekinci, E., Andresen, J., Maroto-Valer, M.M., Snape, C.E. (1996). Effects of mass transfer and hydrogen pressure on the fixed-bed pyrolysis of sunflower bagasse. *Fuel Processing Technology*. 46(1), 49–62.
- [64] Muniz, L.A.R., Bolzan, A., Costa-Muniz, A. R. (2005). An Improvement in a semi batch pyrolysis reactor through an adaptive predictive algorithm. ENPROMER 2005, Rio de Janeiro, Brasil.  
[http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0339\\_code339.pdf](http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0339_code339.pdf)  
Accesado: 30-ago-2010.
- [65] Koçkar O.M., Onay, O., Putun, A.E., Putun, E. (200). Fixed-bed pyrolysis of hazelnut shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil. *Energy sources*. 22, 913-24.
- [66] Onay, O. (2007). Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor. *Fuel*. 86, 1452–1460.
- [67] Sensöz, S., Can, M. (2002). Pyrolysis of pine (*pinus brutia ten.*) chips: 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields. *Energy Sources*. 24, 347–355.
- [68] Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M. (2007). Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*. 98, 22–28
- [69] Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M. (2006). Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 76, 230–237.

- [70] Fagbemi, L., Khezami, L., Capart, R. (2001). Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy*. 69, 293–306.
- [71] Ozbay, N., Putun, A.E., Putun E. (2006). Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yield and compositions. *International Journal of Energy Research*. 30, 501-10.
- [72] Aquino, F.L., Capareda, S.C., Hernandez, J.R. (2007). Elucidating the solid, liquid and gaseous products from pyrolysis of cotton gin trash. 2007 Beltwide Cotton Conferences, New Orleans, Louisiana, 1484-1493.
- [73] Capareda, S.C., Aquino, F.L. (2008). Controlled pyrolysis of cotton gin trash. 2008 Beltwide Cotton Conferences, Nashville, Tennessee, 563-568.
- [74] Zanzi, R., Bai, X., Capdevila, P., Björnbom, E. (2001). Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products. 6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering Melbourne, Australia, 23-27 September 2001.
- [75] Subbarayudu, K. Pyrolysis of carbonaceous solid wastes as a means of disposal and generation of value added fuels and chemicals. Department of Mechanical Engineering, Pondicherry Engineering College.  
<http://dste.puducherry.gov.in/subraydu.PDF>  
Accesado: 30-ago-2010.
- [76] Li, L., Zhang, H., Zhuang, X. (2005). Pyrolysis of waste paper: characterization and composition of pyrolysis oil. *Energy Sources*. 27, 867-873.
- [77] Mastral La Justicia, J.F. (1993). Influencia del proceso de pirólisis en la combustibilidad de materiales. MAPFRE Seguridad, Ene-Mar, 1993.  
[http://www.mapfre.com/documentacion/publico/i18n/catalogo\\_imagenes/grupo.cmd?path=1010850](http://www.mapfre.com/documentacion/publico/i18n/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=1010850) (Accesado: 30-ago-2010).

- [78] Wang, D., Czernik, S., Montané, D., Mann, M., Chornet, E. Hydrogen from biomass via fast pyrolysis and catalytic steam reforming. National Renewable Energy Laboratory (NREL).  
[http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/42\\_2\\_SAN%20FRANCISCO\\_04-97\\_0779.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/42_2_SAN%20FRANCISCO_04-97_0779.pdf)  
Accesado: 30-ago-2010.
- [79] Parihar, M.F., Kamil, M., Goyal, H. B., Gupta, A. K., Bhatnagar, A. K. (2007). An experimental study on pyrolysis of biomass. *Process Safety and Environmental Protection*. 85(5): 458-465.
- [80] Putun, A.E., Onal, E., Uzun, B.B., Ozbay, N. (2007). Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue. *Industrial Crops and Products*. 26, 307–314.
- [81] Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*. 27(5), 445–457.
- [82] Uzun, B.B., Apaydin-Varol, E., Ateş, A., Ozbay, N., Putun, A.E. (2010). Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*. 89(1), 176-184.
- [83] Demirbas, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*. 88, 591–597.
- [84] Demirbas, A. (2007). Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 76, 285–289.
- [85] Hall, W.J., Williams, P.T. (2007). Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical

and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 79, 375–386.

- [86] Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., Yanik, J. (2011). The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresource Technology*. 102, 1869–1878.
- [87] Razuan, R., Chen, Q., Zhang, X., Sharifi, V., J. Swithenbank, J. (2010). Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors. *Bioresource Technology*. 101, 4622–4629.
- [88] Arni, S.A., Bosio, B., Arato, E. (2010). Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications. *Renewable Energy*. 35, 29–35.
- [89] Asadullah, M., Rahman, M.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R. (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*. 86, 2514–2520.
- [90] Ertas, M., Alma, M.H. (2010). Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88, 22–29.
- [91] Peng, X., Chen, H. (2010). Pyrolysis of fermented mass containing microbial oil in a fixed-bed reactor for production of biodiesel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88(1), 1–6.
- [92] Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C., Yanik, J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*. 89, 1911–1918.
- [93] Gerçel, H.F., Çayır, G. (2006). Energy applications of biomass: Pyrolysis of apricot stone. *Energy Sources. Part A*, 28, 611–618.

- [94] Karago, S. (2009). Energy production from the pyrolysis of waste biomasses. *International Journal of Energy Research*. 33, 576–581
- [95] Li, L., Zhang, H. (2005). Production and characterization of pyrolysis oil from herbaceous biomass (*Achnatherum Splendens*). *Energy Sources*. 27, 319-326.
- [96] Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., Tangsathitkulchai, M. (2011). Characterization of products from slow pyrolysis of palm kernel cake and casava pulp residue. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 28(12), 2262-2274.

#### Capítulo 4

- [1] Shen, J., Zhu, S., Liu, X., Zhang, H., Tan, J. (2010). The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. *Energy Conversion and Management*. 51, 983–987.
- [2] Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K. (2007). A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Fuel*. 86, 1710–1719.
- [3] Oasmaa, A., Peacocke, C., A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids, VTT Publications 450, Technical Research Centre of Finland, Espoo (2001).

#### Capítulo 5

- [1] Carrier, M., Hugo, T., Gorgens, J., Knoetze, H. (2011). Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 18-26.
- [2] Chaala, A., Garcia, M., Roy, C. (). Co-pyrolysis under vacuum of bagasse and petroleum residue, in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion* (ed A. V. Bridgwater), Blackwell Science Ltd, Oxford, UK.

- [3] De Jongh, W.A., Carrier, M., Knoetze, J.H. (2011). Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92, 184–193.
- [4] Brossard Pérez, L.E., Penedo Medina, M., Cortéz, L.A.B., Bezzon, G., Olivares, E., Pirólisis al vacío de bagazo de caña de azúcar. In Anais do 3. Encontro de Energia no Meio Rural, 2000, Campinas (SP, Brasil) [online]. 2003.  
[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC000000022000000200025&lng=pt&nrm=iso](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200025&lng=pt&nrm=iso)  
Accesado: 30-ago-2010.
- [5] Overend, R.P. (2008). Thermochemical conversion of biomass. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.  
[http://www.zetataalk10.com/docs/Gasifiers/Thermochemical\\_Conversion\\_Of\\_Biomass\\_2008.pdf](http://www.zetataalk10.com/docs/Gasifiers/Thermochemical_Conversion_Of_Biomass_2008.pdf)  
Accesado: 30-ago-2011.
- [6] Sukiran, M.A.B. (2008). Pyrolysis of empty oil palm fruit bunches using the quartz fluidised-fixed bed reactor. M.Sc. Thesis. Faculty of Science. University of Malaya. Kuala Lumpur.
- [7] Varela Quiala, N., Dupotey Ribas, B., Chaín Busto, C., Gutiérrez Oliva, M.A. (2004). Estudio comparativo de líquidos pirolíticos de cáscara de café y bagazo de caña. *Tecnología Química*. XXIV(2), 97-103.
- [8] Brossard, L. E., Beraldo, A. L., Cortez, L. A. B., Brossard Jr, L. E., Maury, E. D., Brossard, C. O. (2008). The role of phenols from bagasse vacuum pyrolysis bio-oil in copper sulfured ore flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 25 (4), 723 - 728.
- [9] Penedo Medina, M., Sánchez del Campo Lafita, A., Falcón Hernández, J. (2008). Pirólisis de bagazo de caña a escala de laboratorio. Parte I:

Influencia de condiciones de operación en el rendimiento de productos. *Tecnología Química*. XXVIII(2), 61-70.

- [10] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.
- [11] Khor, K.H., Lim, K.O., Zainal, Z.A. (2009). Characterization of bio-oil: A by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *American Journal of Applied Sciences*. 6(9), 1647-1652.
- [12] Smets, K., Adriaenssens, P., Vandewijngaarden, J., Stals, M., Cornelissen, T., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J. (2011). Water content of pyrolysis oil: Comparison between Karl Fischer titration, GC/MS-corrected azeotropic distillation and HNMR spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 90(2), 100-105.
- [13] Asadullah, M., Rahman, M.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R. (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*. 86, 2514–2520.
- [14] Parihar, M.F., Kamil, M., Goyal, H. B., Gupta, A. K., Bhatnagar, A. K. (2007). An experimental study on pyrolysis of biomass. *Process Safety and Environmental Protection*. 85(5): 458-465.
- [15] Islam, M.R., Parveen, M., Haniu, H. (2010). Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. *Bioresource Technology*. 101, 4162–4168.
- [16] DynaMotive Energy Systems Corporation. (2001). Fast pyrolysis of bagasse to produce biooil fuel for power generation. Presentation at the 2001–Sugar Conference. Vancouver, BC, Canada.



- [17] Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*. 27(5), 445–457.

## Capítulo 7

- [1] Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*. 27(5), 445–457.

**ANEXOS**

**ANEXO A**  
**PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS COMPOSICIONAL:**  
**MÉTODO A**

## **1.- Introducción.**

- 1.1 Este procedimiento describe una manera reproducible para convertir una variedad de muestras de biomasa en un material uniforme que este listo para el análisis composicional. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL por sus siglas en ingles) ha optimizado los procedimientos analíticos de laboratorio (LAPs por sus siglas en ingles) para muestras con un tamaño de partícula y contenido de humedad específicos. Todos los LAPs de análisis composicional del NREL asumen que las muestras han sido preparadas para cumplir esas especificaciones. Las desviaciones de esos parámetros pueden invadir las asunciones hechas en esos métodos y por lo tanto introducir errores en el análisis. Los procedimientos que están listados y disponibles son para la preparación de muestras de biomasa y una variedad de materiales derivados de la biomasa. También figura el muestreo representativo de muestras de biomasa.
- 1.2 Este procedimiento es sustancialmente similar al método ASTM E1757-01. Partes de este procedimiento son similares a los métodos TAPPI T264 y NFTA A 1.1.
- 1.3 Este procedimiento describe métodos para el secado, reducción de tamaño, y obtención de muestras con un tamaño uniforme de partícula y el muestreo representativo de muestras de biomasa.

## **2.- Alcance**

- 2.1 Este procedimiento es aplicable para la preparación de la mayoría de los tipos de biomasa y derivados sólidos de biomasa para un análisis composicional.
- 2.2 Este procedimiento no es aplicable para materiales que pasen una malla 20 mesh (0.853 mm).
- 2.3 Este procedimiento no es aplicable para materiales que no pueden ser secados como se describe en los métodos para contenido de sólidos totales mayores a 85% de la muestra sobre una base ODW (así como es determinada).

- 2.4 Todos los análisis deberán ser realizados de acuerdo con los lineamientos de control de calidad del laboratorio.

### **3.- Nomenclatura**

- 3.1 Condiciones ambientales: a una temperatura de 20 a 30 °C y una humedad relativa menor a 50%.
- 3.2 Biomasa preparada: biomasa preparada de acuerdo a este procedimiento.
- 3.3 Peso seco al horno (Oven Dry Weight -ODW): el peso de la biomasa corregido matemáticamente por la cantidad de humedad que hay en la muestra al momento de la pesada.

### **4.- Significación y uso**

- 4.1 Este procedimiento es empleado, en conjunto con otros procedimientos para determinar la composición química de las muestras de biomasa.
- 4.2 Este procedimiento describe el secado, reducción de tamaño y métodos de muestreo representativo que deben ser llevados a cabo antes del análisis de muchos otros constituyentes.

### **5.- Interferencias**

- 5.1 Este procedimiento produce muestras de biomasa en un rango definido de tamaño de partícula. Los procedimientos del NRL para el análisis composicional de la biomasa han sido optimizados para muestras en ese rango de tamaño de partícula. Desviaciones a un tamaño de partícula mas pequeño pueden resultar en un sesgo bajo en el contenido de carbohidrato (y en consecuencia en un sesgo alto en el contenido de lignina) debida a la degradación excesiva del carbohidrato. Una desviación hacia un tamaño de partícula mayor puede resultar en un sesgo bajo en el contenido de carbohidratos (y en consecuencia en un sesgo alto en el contenido de lignina) debido a la hidrólisis incompleta de los monómeros y polímeros de los azucares.

- 5.2 Este procedimiento produce muestras con un contenido de humedad menor a 10%. El procedimiento del NREL para el análisis composicional de la biomasa ha sido optimizado para muestras con bajo contenido de humedad. Altos contenidos de humedad en las muestras de biomasa pueden alterar la concentración efectiva de ácido en las etapas de hidrólisis ácida concentrada. Bajar la concentración del ácido puede resultar en un bajo sesgo en la concentración de carbohidratos debido a la hidrólisis incompleta de los azúcares poliméricos a monoméricos. La hidrólisis incompleta lleva a los azúcares oligoméricos, los cuales no son solubles en ácido al 4% y son cuantificados incorrectamente como residuo insoluble en ácido en esos procedimientos, introduciendo consecuentemente un sesgo alto en la determinación de lignina.
- 5.3 Este procedimiento asume que el fraccionamiento químico no ocurre durante las etapas de tamizado y que la composición química de cualquier materia fina removida de la muestra es sustancialmente similar a la composición de la muestra a granel.

## **6.- Aparatos**

- 6.1 Una mesa grande o rack de secado para secar biomasa al aire (solo método A)
- 6.2 Horno de convección capaz de mantener una temperatura de  $45 \pm 5$  °C (solo método B).
- 6.3 Sistema Congelador-secador con cámara de vacío y bomba capaz de mantener una presión  $< 1$  torr y un sistema de frío para mantener temperatura de  $-50$  °C (solo método C).
- 6.4 Balanza analítica, precisión de 0.1 mg.
- 6.5 Molino estándar de laboratorio con malla de 2 mm. Un molino Wiley, tamaño N° 4 con una malla de 2 mm puede procesar muestras  $> 20$ g, y con el modelo intermedio Wiley con una malla de 1 mm se pueden procesar muestras  $< 20$ g que no pueden ser tamizadas. Molinos de capacidades equivalentes son aceptables.

- 6.6 Agitador de tamizadores que provean movimiento en los ejes horizontal y vertical.
- 6.7 Conjunto de tamizadores N° 20 (0.85 mm), N° 80 (0.18 mm), de preferencia tamizadores apilables con tapa y cacerola en el fondo. Los tamices y cacerolas deben tener 8.9 cm (3 ½ pulgadas) de altura. Los tamices deben cumplir el estándar ASTM E11.
- 6.8 Muestreador Riffle con cacerolas: un divisor manual de muestras que separe la biomasa molida en dos o más submuestras equivalentes. Las divisiones del muestreador Riffle deben estar entre 6.4 mm y 12.7 mm (¼ a ½ pulgada) con al menos veinticuatro oberturas en el muestreador Riffle. La tolva de alimentación y Riffles deben tener una pendiente de al menos 60°. Una colección de cacerolas, una para colocar la muestra en el muestreador Riffle y dos o más para recoger las submuestras.

## **7.- Reactivos y materiales**

- 7.1 Reactivos.
  - 7.1.1 Acetona, grado electrónico (solo método C).
  - 7.1.2 Hielo seco desmenuzado.
- 7.2 Materiales.
  - 7.2.1 Bandejas de diferentes tamaños, y recipientes apropiados según el método de secado elegido.

## **8.- Peligros y consideraciones de salud y seguridad**

- 8.1 La molienda y tamizado producen grandes cantidades de polvo. Este polvo puede ser molesto, irritante y peligroso. Use una protección ocular y respiratoria adecuada cuando sea necesario.
- 8.2 Si cantidades excesivas de polvo ingresan al aire y se desplazan existe el riesgo potencial de una explosión. Tome las medidas apropiadas para controlar el polvo.
- 8.3 Siga todos los procedimientos de seguridad al momento de manipular las sustancias químicas.

- 8.4 Este procedimiento no cubre todas las condiciones de seguridad asociados a su uso. Es responsabilidad del usuario de este procedimiento establecer las prácticas apropiadas de salud y seguridad y determinar la aplicabilidad de las regulaciones antes de su uso.

## **9.- Muestreo, especímenes y unidades de prueba**

- 9.1 Este procedimiento describe el muestreo y preparación de muestras requerido antes del análisis para ceniza, extractos, carbohidratos, lignina y proteína.

## **10.- Procedimiento**

- 10.1 Prepare la muestra de biomasa usando uno de los tres métodos descritos a continuación.

- 10.2 Preparación de la muestra método A: secado al aire.

Este método es aplicable para la preparación de grandes cantidades (>20g) de muestras recolectados en el campo hacia una forma apropiada para el análisis composicional. Este método es aplicable para el secado de materiales donde la humedad ambiental lleve a un secado por aire a un contenido de humedad menor al 10% cuando se mide según el LAP "Determinación de sólidos totales en biomasa".

- 10.2.1 Las muestras de biomasa deben estar disponibles como piezas con dimensiones globales menores a 5x5x0.6 cm (2x2x¼ pulgada). Tallos o ramas no deben exceder 0.6 cm (¼ pulgada) de diámetro. Se recomienda que el papel usado sea cortado en piezas menores a 1 cm (3/8 pulgada) de ancho. Tallos, ramas, y papel usado no deben exceder 20 cm (8 pulgadas) en longitud para facilitar la molienda.

- 10.2.2 La biomasa debe ser dispersada sobre una superficie adecuada y dejada secar al aire antes de cualquier molienda. No apile el material a una profundidad mayor a 15 cm. Revuelva el material al menos una vez al día para asegurar un secado y crecimiento microbiano uniforme en las muestras.



- 10.2.3 Siga el LAP del NREL, "Determinación de sólidos totales en biomasa" para medir el contenido de sólidos en la muestra de biomasa una vez cada 24 horas.
- 10.2.4 Se considera al material seco cuando el contenido de humedad es menor al 10% y el cambio de peso es menos de 1% en 24 horas.
- 10.2.5 Alimente la biomasa secada al aire en el molino y muele hasta que la muestra completa pase por el tamiz de 2 mm situado al fondo del molino. Los molinos de laboratorio pueden generar el calor suficiente como para dañar las muestras de biomasa. Siga cuidadosamente el proceso de molienda y pare la molienda hasta enfriar a temperatura ambiente cuando sea necesario.
- 10.2.6 Apile los tamices en el siguiente orden, empezando por el fondo: al fondo la cacerola, tamiz de 80 mesh, tamiz de 20 mesh.
- 10.2.7 Coloque la biomasa molida en el tamiz de 20 mesh. La muestra debe estar como máximo con una profundidad de 7 cm en el tamiz de 20 mesh. La muestra molida puede ser procesada por lotes si es necesario.
- 10.2.8 Coloque la tapa sobre el apilamiento de tamices y asegure el apilamiento en el agitador de tamices.
- 10.2.9 Agite los tamices por  $15 \pm 1$  minuto.
- 10.2.10 La fracción retenida en el tamiz de 20 mesh (fracción +20 mesh) debe ser reprocesado (pasos 10.2.5 a 10.2.9) hasta que no haya biomasa retenida en el tamiz de 20 mesh.
- 10.2.11 La fracción retenida en el tamiz de 80 mesh (fracción -20/+80 mesh) se separa para el análisis composicional.
- 10.2.12 El material en la cacerola es la fracción fina (-80 mesh). Separe este material para el análisis de ceniza.
- 10.2.13 Combine todos los lotes de -20 mesh/80 mesh. Pese la fracción combinada -20 mesh/80 mesh al mas cercano 0.1 g. Registre el peso de la fracción -20 mesh/80 mesh como  $W_{120/80}$ .
- 10.2.14 Combine todos los lotes de -80 mesh. Pese los finos combinados al mas cercano 0.1 g. Registre el peso de la fracción de finos como  $W_{180}$ .

10.2.15 Si múltiples muestras tamizadas fueron combinadas ellas deberán ser homogenizadas. Coloque la fracción -20 mesh/80 mesh en el muestreador Riffle.

La muestra debe ser distribuida uniformemente en todas las aberturas del muestreador Riffle. Utilice una cacerola, tan ancha como la abertura del muestreador Riffle. Vierta la muestra de manera uniforme del lado completo de la cacerola y no desde el extremo o la esquina. No transfiera la muestra de biomasa desde un recipiente de boca estrecha, como un frasco.

10.2.16 Recombine las submuestras pasadas por el muestreador Riffle.

10.2.17 Repita los pasos 10.2.15 a 10.2.16 un total de cuatro veces.

10.2.18 Determine el contenido de sólidos totales de la fracción -20 mesh/80 mesh y la fracción de finos (-80 mesh) según el LAP "Determinación de sólidos totales en biomasa". Registre el contenido de sólidos totales de los finos como ST<sub>-80</sub>.

10.2.19 Determine el contenido de ceniza de cada fracción usando "Determinación de ceniza en biomasa". Registre el contenido de ceniza de la fracción -20 mesh/80 mesh como Ceniza<sub>20/80</sub>. Registre el contenido de ceniza de los finos como Ceniza<sub>-80</sub>.

10.2.20 Usando las ecuaciones de la sección 11, calcule el porcentaje de cada fracción en la muestra original de biomasa. La fracción másica porcentual se usa para reconstruir la composición de la muestra de biomasa original. En la mayoría de los casos, la composición de la biomasa no-ceniza en los finos puede ser asumida que tiene la misma composición de la biomasa no-ceniza en la fracción -20 mesh/80 mesh.

10.2.21 Si la muestra total necesita ser subdividida en muestras más pequeñas, use el muestreador Riffle para realizar la separación.

10.2.22 Si la muestra preparada no es analizada inmediatamente después del tamizado y submuestreado (en el muestreador Riffle), la muestra deberá ser almacenada en un contenedor hermético o en una bolsa sellable de polietileno y mantenida a -20 °C hasta que sea usada.

10.3 Preparación de la muestra método B: secado en horno de convección. No traducido.

10.4 Preparación de la muestra método C: liofilización. No traducido.

## 11.- Cálculos

- 11.1 Para calcular la fracción porcentual de la fracción -20 mesh/+80 mesh, use la siguiente ecuación:

$$\% Fraccion_{20/80} = \left( \frac{W_{t\ 20/80}}{W_{t\ 20/80} + W_{t\ 80}} \right) \times 100$$

Donde:

$W_{t\ 20/80}$  = peso de la fracción -20 mesh/+80 mesh (g)

$W_{t\ 80}$  = peso de la fracción de finos (g)

- 11.2 Para calcular la fracción porcentual de la fracción -80 mesh, use la siguiente ecuación:

$$\% Fraccion_{80} = \left( \frac{W_{t\ 80}}{W_{t\ 20/80} + W_{t\ 80}} \right) \times 100$$

Donde:

$W_{t\ 20/80}$  = peso de la fracción -20 mesh/+80 mesh (g)

$W_{t\ 80}$  = peso de la fracción de finos (g)

- 11.3 Para calcular el porcentaje de sólidos totales obtenidos por secado a 45 °C (Método B), use la siguiente ecuación:

$$\% T_{45} = \left( \frac{W_f - W_t}{W_i - W_t} \right) \times 100$$

Donde:

$\%T_{45}$  = porcentaje total de sólidos de una muestra secada a 45 °C.

$W_t$  = peso de la tara del recipiente seco y frío.

$W_i$  = peso inicial del recipiente y la muestra.

$W_f$  = peso final del recipiente y la muestra.

- 11.3.1 No traducido (solo aplica al método C)

- 11.4 Las muestras grandes de biomasa deben ser preparadas por lotes, registre el % total de sólidos de cada lote así como el peso combinado de la biomasa en cada fracción, ( $W_f - W_t$ ).
- 11.5 Para calcular la composición del constituyente X en la muestra original de biomasa, use la siguiente ecuación:

$$\% X_{original} = (\% X_{-20/+80} \times \% Fraccion_{-20/+80}) + \left( \% X_{-20/+80} \times \left( \frac{100 - \% Ceniza_{-80} + \% Ceniza_{-20/+80}}{100} \right) \right) \times \% Fraccion_{80}$$

## 12.- Formato del reporte

- 12.1 Reporte el porcentaje en peso de la biomasa preparada y el porcentaje en peso de los finos. Reporte los resultados sobre una base ODW.

## 13.- Precisión y sesgo

- 13.1 Repetibilidad: determinaciones duplicadas de submuestras de la muestra bruta hechas por el mismo operador, con los mismos tamices, debe duplicar el porcentaje de fracciones másicas en el 2% absoluto.
- 13.2 Reproducibilidad: determinaciones duplicadas de submuestras de la muestra bruta hechas por diferentes operadores, con los mismos tamices, debe duplicar el porcentaje de fracciones másicas en el 2% absoluto.
- 13.3 Sesgo: no aplicable porque no existe un material de referencia estándar.

## 14.- Control de calidad

- 14.1 Cifras significativas (lugares decimales): determinada por los objetivos de calidad de los datos a recolectar y al Plan de Control de Calidad del laboratorio, véase LAP "Redondeo y Cifras Significativas".
- 14.2 Replicas: no aplicable.
- 14.3 Blanco: no aplicable.
- 14.4 Criterio de la diferencia porcentual relativa: no aplicable.

- 14.5 Estándar para verificación de calibración: no aplicable.
- 14.6 Tamaño de la muestra: no aplicable.
- 14.7 Almacenamiento de la muestra: si la biomasa preparada no es analizada inmediatamente después del tamizado y submuestreo, la muestra deberá ser almacenada en un recipiente sellado o en una bolsa de polietileno sellable y serán almacenadas a -20 °C hasta su uso.
- 14.8 Almacenamiento del estándar: no aplicable.
- 14.9 Preparación del estándar: no aplicable.
- 14.10 Definición de lote: no aplicable.
- 14.11 Cartas de control: no aplicable.

**15.- Aviso**

- 15.1 Solo se ha traducido la información relevante para su aplicación en el laboratorio CERTIPETRO, por ejemplo no se ha traducido el método B y C.
- 15.2 Para una revisión integral del método refiérase a “Preparation of samples for Compositional Analysis”, Technical Report NREL/TP-510-42620, January 2008.

Accesado: [www.nrel.gov/biomass/pdfs/42620.pdf](http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42620.pdf)

**ANEXO B**

**MÉTODO: CONO SECTORIAL DE PAPEL**

## **Introducción**

Las muestras de biomasa son de tamaños y formas variadas, todas ellas una vez llegadas al laboratorio son preparadas de acuerdo al procedimiento: PREPARACION DE MUESTRAS PARA ANALISIS COMPOSICIONAL y reducidas a un tamaño de partícula menor a 0.85 mm y un contenido de humedad alrededor del 10%. Una vez que se esta en ese punto es necesario establecer una estrategia para poder realizar el submuestreo que considere:

1. Para la mayoría de los efectos prácticos, una muestra es representativa sólo si todas las partículas en el lote tienen la misma probabilidad de ser seleccionadas.
2. La masa de la muestra debe ser varias veces mayor que la más pesada de las partículas del lote, y la aglutinación de las partículas debe reducirse al mínimo (por ejemplo, mediante secado y tamizado).
3. La varianza fundamental, que es la mínima varianza de muestreo obtenible, puede reducirse aumentando el tamaño de la muestra o reduciendo el tamaño de las partículas (trituration) antes del muestreo.
4. La agrupación y segregación de partículas, que se producen a causa de las partículas de diferentes características físicas y la influencia de la gravedad, tienden a aumentar la varianza de muestreo.
5. La agrupación y segregación de los errores se pueden reducir mediante el muestreo incremental o dividido. A mayor incremento mejor muestreo.
6. El muestreo correcto requiere de herramientas y procedimientos que aseguren que cada partícula del lote tiene la misma probabilidad de selección. Cualquier herramienta de muestreo o procedimiento que prefiere ciertas partículas (por ejemplo, debido a su densidad, tamaño o forma) puede producir un sesgo de muestreo.
7. Cantidades pequeñas de partículas pueden ser homogeneizadas eficazmente en el laboratorio utilizando mezcladores mecánicos que giran y viertan a un recipiente cerrado, pero los efectos de la mezcla tienden a ser de corta duración.

8. Para la estimación de la varianza fundamental se requiere conocer o realizar suposiciones acerca de las características del material que se analiza. Las estimaciones cuantitativas pueden ser gruesas.

La teoría revisada establece para los métodos de muestreo, que el muestreo mas adecuado es el muestreo mediante el dispositivo “Riffle rotatorio”, porque muestra una desviación estándar menor que los otros métodos (ver Tabla B.1). Asimismo la EPA [2] recomienda el método de muestreo por el “Cono sectorial de papel” el cual es el segundo mejor método de submuestreo [2].

### **Método del “Cono sectorial de papel”**

Este método utiliza una hoja de papel doblada para parecerse a las crestas y valles de un divisor sectorial (véase la Figura B.1). Cada valle se coloca sobre un recipiente y se vierte la muestra para que las partículas caigan o salgan por el centro. La corriente de la fuente se hace girar alrededor del eje vertical del cono durante el proceso de división para que cada contenedor reciba aproximadamente la misma cantidad de muestra. Este procedimiento da lugar a un gran número de incrementos. Si la muestra se vierte lentamente para maximizar el número de incrementos y no hay pérdida en la transferencia, el método simulara los procesos involucrados con los divisores sectoriales. El método del “Cono sectorial de papel” ha demostrado que compite con el rendimiento de los divisores Riffle estándares y tienen un mejor desempeño que los otros métodos alternativos (cono y cuarteo, tomar muestras, etc.).

Figura B.1

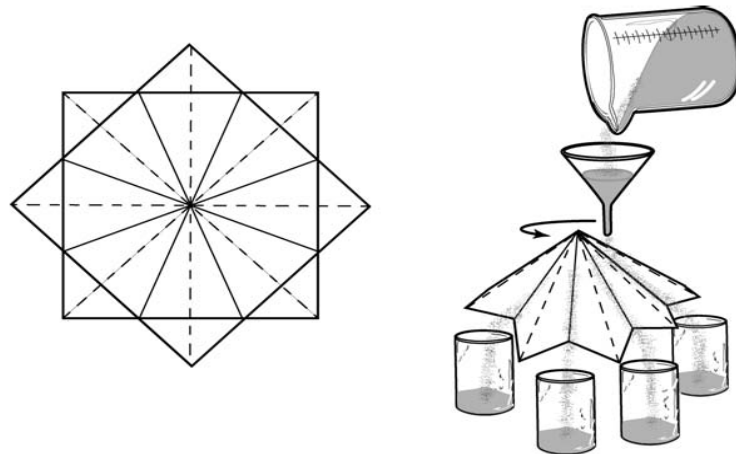




Tabla B.1: Desviaciones estándar de las muestras producidas a partir de una mezcla 60/40% de arena gruesa y fina (Khan, 1968)

Método de muestreo	Desviación estándar de la muestra, %
Cono y cuarteo	6.81
Tomar muestras	5.14
Muestreador divisor de tipo chorrera	1.01
Riffle rotatorio	0.125
Variación al azar de un muestreador teóricamente perfecto	0.076

Fuente: Sampling, actualizado al 4-ene-2009, [www.chem.mtu.edu/chem\_eng/.../CM3820\_2009\_Sampling.pdf]

### Procedimiento

- 1.- Registre la masa total del lote (muestra que ha llegado al laboratorio).
- 2.- Homogenice la muestra a un tamaño de partícula igual o menor a 0.85 mm, use un tamiz para cernir la muestra si fuese necesario. La fracción que no pase por el tamiz debe ser llevada a molienda. Tome cuidado que la muestra no este húmeda ni presente aglomeraciones.
- 3.- Aplique el método del cono sectorial de papel y forme las submuestras con una masa mínima de 50 g.

### Aviso

- 1 Solo se ha traducido la información relevante para su aplicación en el laboratorio CERTIPETRO.
- 2 Para una revisión integral del método refiérase a "Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples. EPA/600/R-03/027. November 2003.  
Accesado:  
[http://www.epa.gov/tio/download/char/epa\\_subsampling\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/tio/download/char/epa_subsampling_guidance.pdf)
- 3 Appendix F. Laboratory subsampling.  
Accesado:  
[www.epa.gov/radiation/docs/marlap/402-b-04-001b-f-final.pdf](http://www.epa.gov/radiation/docs/marlap/402-b-04-001b-f-final.pdf)

**ANEXO C**

**CARACTERISTICAS TIPICAS DEL CRUDO TALARA Y SELVA**

Tabla C.1: Caracterización de crudos peruanos : Zona, Talara

Parámetro	Mínimo	Máximo	Norma
Punto Inicial de Ebullición, °C (Hempell)	0	0	ASTM D285-97
Punto de Inflamación C.O.C. °C	0	0	ASTM D92-01
Punto de Inflamación P.M., °C	62.5	62.5	ASTM D93-07
Densidad @ 15 °C	0	0	ASTM D287-92
Gravedad Específica 60/60 °F	0	0	ASTM D287
Fierro, mg/kg	0	0	Absorción Atómica
Níquel, mg/kg	0	0	Absorción Atómica
Sodio, mg/Kg	0	0	Absorción Atómica
Vanadio, mg/Kg	0	0	No Normalizado
Gravedad API @ 60°F	15	39.8	ASTM D1298-99ε2
Cenizas, % masa	0.001	0.13	ASTM D482-00a
Azufre Total, % masa	0.0403	0.394	ASTM D4294-03
Corrosión Lámina de Cobre 3h, 50 °C, N°	0	0	ASTM D130-94
Carbón Conradson, % masa	0.46	3.26	ASTM D189-01
Viscosidad Cinemática @ 30°C, cSt	3.141	59.38	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 40°C, cSt	2.791	30.6	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 50°C, cSt	2.23	21.51	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 80°C, cSt	0	0	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 100°C, cSt	0	0	ASTM D445-01
Punto de Fluidez, °C	-21	21	ASTM D97-96a
Asfaltenos, % masa	0.01	1.08	No normalizado
Agua y Sedimentos, % vol	0	3.2	ASTM D-1796-97
Agua por Destilación, % vol	0	3.9	ASTM D95-94
Sólidos Filtrables, % masa	0.02	1.52	No normalizado
Contenido de Sales (Lb/MB)	1.17	228	No Normalizado
Número de Neutralización, mg KOH/g, TBN	0	0	ASTM D974-01
Número de Neutralización, mg KOH/g, TAN	0.02	2.7	ASTM D974-01
Número de Neutralización Titulación Potenciométrico TBN	0.8	28.5	ASTM D2896-07a
Número de Neutralización Titulación Potenciométrico TAN	0.42	4.05	ASTM D974-06
Presión de Vapor Reid, kPa (psi)	0	0	ASTM D323-99a
Punto de Inflamación Tag, °C	6.5	43	ASTM D56-01
Poder Calorífico Bruto (MJ/kg)	41.717	46.213	ASTM D240-00
Poder Calorífico Neto (MJ/kg)	30.622	43.275	ASTM D240-00
Contenido de Parafinas, % masa	3.95	87.5	No Normalizado

Fuente: Elaboración propia a partir de 42 reportes de análisis en el periodo 2002-2011 del CERTIPETRO.

Tabla C.2: Caracterización de crudos peruanos: Zona, Selva

Parámetro	Mínimo	Máximo	Norma
Punto Inicial de Ebullición, °C (Hempell)	51	100	ASTM D285-97
Punto de Inflamación C.O.C. °C	36	36	ASTM D92-01
Punto de Inflamación P.M., °C	0	0	ASTM D93-07
Densidad @ 15 °C	0.8967	0.9054	ASTM D287-92
Gravedad Específica 60/60 °F	0.9065	0.9065	ASTM D287
Fierro, mg/kg	2	6.4	Absorción Atómica
Níquel, mg/kg	5	5.1	Absorción Atómica
Sodio, mg/Kg	0.3	2.1	Absorción Atómica
Vanadio, mg/Kg	0	5.28	No Normalizado
Gravedad API @ 60°F	10.5	29.4	ASTM D1298-99ε2
Cenizas, % masa	0.009	0.021	ASTM D482-00a
Azufre Total, % masa	0.0666	1.85	ASTM D4294-03
Corrosión Lámina de Cobre 3h, 50 °C, N°	0	0	ASTM D130-94
Carbón Conradson, % masa	1.48	95.39	ASTM D189-01
Viscosidad Cinemática @ 30°C, cSt	25.09	710	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 40°C, cSt	16.86	371	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 50°C, cSt	18.26	35.41	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 80°C, cSt	41.3	42.88	ASTM D445-01
Viscosidad Cinemática @ 100°C, cSt	6.45	22.47	ASTM D445-01
Punto de Fluidez, °C	-24	-3	ASTM D97-96a
Asfaltenos, % masa	0.3	3.21	No normalizado
Agua y Sedimentos, % vol	0.05	1.2	ASTM D-1796-97
Agua por Destilación, % vol	0.05	1.1	ASTM D95-94
Sólidos Filtrables, % masa	0.12	0.12	No normalizado
Contenido de Sales (Lb/MB)	8.19	21.07	No Normalizado
Número de Neutralización, mg KOH/g, TBN	0	0	ASTM D974-01
Número de Neutralización, mg KOH/g, TAN	0.34	24.97	ASTM D974-01
Número de Neutralización Titulación Potenciométrico TBN	0	0	ASTM D2896-07a
Número de Neutralización Titulación Potenciométrico TAN	0	0	ASTM D974-06
Presión de Vapor Reid, kPa (psi)	0	0	ASTM D323-99a
Punto de Inflamación Tag, °C	4	46.5	ASTM D56-01
Poder Calorífico Bruto (MJ/kg)	42.869	44.601	ASTM D240-00
Poder Calorífico Neto (MJ/kg)	40.869	41.978	ASTM D240-00
Contenido de Parafinas, % masa	10.5	30	No Normalizado

Fuente: Elaboración propia a partir de 42 reportes de análisis en el periodo 2002-2011 del CERTIPETRO.

## **ANEXO D**

### **DATOS EXPERIMENTALES**

- D1. Datos sobre el efecto de la presión de vacío**
- D2. Datos sobre el efecto de la temperatura**
- D3. Datos sobre el efecto de la velocidad de calentamiento**
- D4. Datos sobre el efecto de la carga a pirolizar**

**D1. DATOS SOBRE EL EFECTO DE LA PRESIÓN DE VACÍO**







**D2. DATOS SOBRE EL EFECTO DE LA TEMPERATURA**









**D3. DATOS SOBRE EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE  
CALENTAMIENTO**











**D4. DATOS SOBRE EL EFECTO DE LA CARGA A PIROLIZAR**















