

Rendimiento de los productos del proceso de pirólisis en lecho fijo de los residuos de naranja del proceso de obtención de jugos concentrados en la provincia de Pinar del Río, Cuba.

L. Aguiar-Trujillo, L. M. García-Rojas, F. Marques-Montesino, B. A. Ramos-Robaina, J. Arauzo-Pérez, A. Gonzalo-Callejo

Recibido el 3 de julio de 2009; aceptado el 30 de septiembre de 2009

Resumen

En la Provincia de Pinar Río en Cuba, existe un residuo de la biomasa, como son los residuos sólidos de naranja del proceso de obtención de jugos concentrados. Este desecho se podría transformar por medio de un proceso termoquímico, como es la pirólisis. No se han encontrado datos en la literatura acerca del comportamiento de la pirólisis de este tipo de biomasa, que se utiliza normalmente para la comida animal. En este trabajo, se ha estudiado el proceso de pirólisis de estos residuos, realizando experimentos en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. El producto obtenido (carbón, gas y el alquitrán) y la composición de la distribución de los gases han sido obtenidas para diferentes tamaños de partículas (menores a 300 micrómetros y mayores a 800 micrómetros) y temperaturas del proceso 300⁰, 450⁰ y 600⁰ C.

Los resultados fundamentales que se obtienen:

Rendimiento a carbón oscila entre 25 y 35 %, Rendimiento a gas oscilan entre 21 y 29 %, Rendimiento a alquitrán entre 5 y 9 %. Los gases fundamentales que se obtienen en el proceso son: H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, con una energía máxima entregada entre 150 y 1000 Kcal.

Yields in pirolysis process in fixed bed of solid residues of orange in the concentrated juices process in Pinar del Río, Cuba.

Abstract

In Pinar del Río, Cuba, a residue of the biomass exists, such as the solid residues of orange in the concentrated juices process. This waste would be able to transform through a thermo-chemical process, such as in the pirolysis in fixed bed. No data in the literature about the behavior of the pirolysis of this type of biomass have been found, which is employed normally for animal feeding.

In this work we has been study the pirolysis process in fixed bed of early residues, carrying out experiments in a reactor of fixed bed to scale of laboratory. The product obtained (coal, gas and the tar) and the composition of distribution of gases, they have been obtained for different sizes of particles (smaller to 300 micrometers and greater to 800 micrometers) and temperatures of the process (300, 450 and 600) ° C.

The fundamental results that are obtained:

Coal yield oscillates among 25 and 35 %, Gas yield oscillate among 21 and 29 %, Tar yield oscillate among 5 and 9 %. The fundamental gases obtained in the process are: H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, with energy obtained between 150 and 1000 Kcal. (SEM-EDS).

1. Introducción.

El mundo de hoy se enfrenta a serias dificultades energéticas, sobre todo porque la solución de estos problemas está relacionada con el medio ambiente y con otros factores de tipo social; estas dificultades se agudizan constantemente. El estudio de la bibliografía reciente plantea la necesidad de tomar conciencia sobre la urgencia de encontrar fuentes de materias primas renovables y tecnologías más racionales desde el punto de vista ecológico, para los procesos de termoconversión dada la catástrofe que se nos avecina en caso de que se continuara con la contaminación indiscriminada actual del medio ambiente.

Los procesos térmicos a partir de biomasa son objetivo de investigación de gran parte del mundo científico, pero sobre todo del Mundo Desarrollado, que tratan de adquirir estas tecnologías amenazadas por la crisis energética actual y por los problemas de contaminación ambiental (Wisniewski.G; Hansen.M.W).

Cuba cuenta con grandes volúmenes de biomasa producida por sus fundamentales industrias, las cuales se utilizan para la producción de energías como ejemplo, el bagazo, la cascarilla de arroz, la paja de caña, el aserrín, la madera, etc., sin embargo las tecnologías con que disponemos no son lo suficientemente eficientes como lo exigen la competencia con otras fuentes tradicionales de energía (Domenech S).

Las características de gran parte de la biomasa hacen que en la mayoría de los casos no sea adecuada como tal para reemplazar a los combustibles convencionales, por lo que es necesaria una transformación previa de la biomasa en combustibles de mayor densidad energética y física, contándose para ello con diversos procedimientos, que generan una gran variedad de productos.

Los combustibles así obtenidos cuentan con las siguientes ventajas:

- Presentan escaso contenido en azufre
- No forman escorias en su combustión
- Tienen bajo contenido en cenizas
- Contribuyen a mejorar la calidad del medio ambiente

Así, proceda de residuos industriales o de cultivos energéticos, la biomasa generalmente se transforma en calor, combustibles o electricidad, que conducen a la forma de energía útil requerida en cada caso.

Independientemente que se busquen alternativas energéticas renovables para aliviar la crisis que enfrenta el mundo, en los próximos años se seguirá dependiendo de los combustibles fósiles para mantener el desarrollo económico, por lo que se trata es de buscar soluciones que disminuyan la contaminación ambiental por conceptos de gases que se emitan al exterior, aun utilizando estas fuentes de energía, así como buscar combustibles que sustituyan a los fósiles en vía de agotamiento.

La provincia de Pinar del Río cuenta con un Combinado de Cítricos donde se procesan los cítricos de la provincia (Empresas Enrique Troncoso, Sandino y Capitán Tomás) y los cítricos de la provincia La Habana (Empresa Ceiba) con el fin de obtener jugos concentrados y aceites esenciales de esta materia prima. En la entidad se le da tratamiento alrededor de 60 000 toneladas de cítricos las cuales se dividen en 30 000 toneladas de toronja (generan alrededor del 60 % de residuo húmedos alcanzando la cifra de 18 000 toneladas, de las cuales 9 000 toneladas son de residuo seco) y 30 000 toneladas de naranja (generan alrededor del 50 % de residuo húmedos alcanzando la cifra de 15 000 toneladas, de las cuales 7 5000 toneladas son de residuo seco).

Actualmente el uso que se le está brindando a estos residuos es la alimentación animal de las empresas ganaderas las cuales se encuentran a grandes distancias del combinado y no se cuenta con una valoración energética de estos residuos los cuales pueden reemplazar en alguna manera a los combustibles tradicionales.

2. Desarrollo.

Una de las vías que se puede explotar para el aprovechamiento energético de los residuos sólidos de naranja del proceso de obtención de jugos concentrados, es el proceso de pirólisis, en el cual se obtienen como productos fundamentales el carbón (char), los alquitranes (tar) y los gases.

En el proceso de pirólisis, con ausencia de oxígeno, la biomasa es destilada térmicamente con temperaturas superiores a los 250 °C. Generalmente las temperaturas son del orden de 400 a 550 °C, en cuyo rango la pirólisis es definida como carbonización. Mediante este proceso resultan tres tipos diferentes de residuos: El residuo sólido o carbón vegetal, el residuo líquido denominado comúnmente como ácidos piroleñosos (alquitrán), y el residuo gaseoso que constituye precisamente una mezcla de gases (incluyendo Monóxido de Carbono, Hidrógeno, Hidrocarburos Ligeros y Nitrógeno, etc.). La proporción de cada uno de estos productos es dependiente de las condiciones de operación y fundamentalmente de la composición química del tipo de biomasa.

Maderas, residuos agrícolas y otros materiales orgánicos se descomponen dando lugar a las tres fases anteriormente citadas. La proporción de cada uno de los subproductos depende de la temperatura, del proceso, de la materia prima y del equipo empleado.

El gas producto de la pirólisis es de baja densidad de energía (entre 3.5 y 8.9 Mj/m³), con lo cual constituye un producto no económico para transportar, prefiriéndose su uso en el sitio donde este es producido. Si el gas se pretende utilizarlo para uso en motores de combustión interna, debe ser sometido a un proceso previo de tratamiento, incluyendo limpieza para la remoción de vapores ácidos y partículas de suciedad así como un procedimiento de limpieza.

En nuestro trabajo efectuamos el proceso de pirólisis de una manera lenta, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con alimentación fija de residuos sólidos de naranja y flujo de gas inerte (nitrógeno) en continuo.

Materiales empleados:

Los residuos sólidos de naranja han sido suministrados por la empresa Citrus Internacional, S.A., que se encuentra en la provincia de Pinar del Río, Cuba.

La materia prima utilizada se compone principalmente de corteza, hollejos y semillas de cítricos. Los procesos de tratamiento utilizados han sido el secado y la trituración de los mismos para ser utilizados en la investigación.

Análisis elemental e inmediato de la muestra

El análisis inmediato se realizó en la Universidad de Alicante y el resultado se refleja en la tabla 1. Además se le realizó el análisis elemental y análisis para la obtención del Poder Calórico de la muestra en el Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza, mostrado en las tablas 2, 3.

Tabla No. 1. Análisis Inmediato (% en peso)

Parámetro	Norma Analítica	Recibida	Estabilizada	Seca
Humedad	ISO-589-1981	8.62	8.62	-
Cenizas	ISO-1171-1976	5.10	5.10	5.34
Volátiles	ISO-5623-1974	73.30	73.30	76.78
Carbono Fijo		17.10	17.10	17.91

Tabla No. 2. Análisis Elemental (% en peso; Carlo Erba-1108)

Carbono	42.40	42.40	46.40
Hidrógeno*	6.17	6.17	5.70
Nitrógeno	1.39	1.39	1.52
Azufre	0.05	0.05	0.05

* El % de hidrógeno incluye el hidrógeno de la humedad.

** El O₂ se obtiene cerrando el balance al 100 %.

Tabla No. 3. Poder Calorífico (kcal/kg)

P.C.S.	ASTM D-3286-96	4012	4012	4390
P.C.I.	ASTM D-3286-96	3642	3642	4093

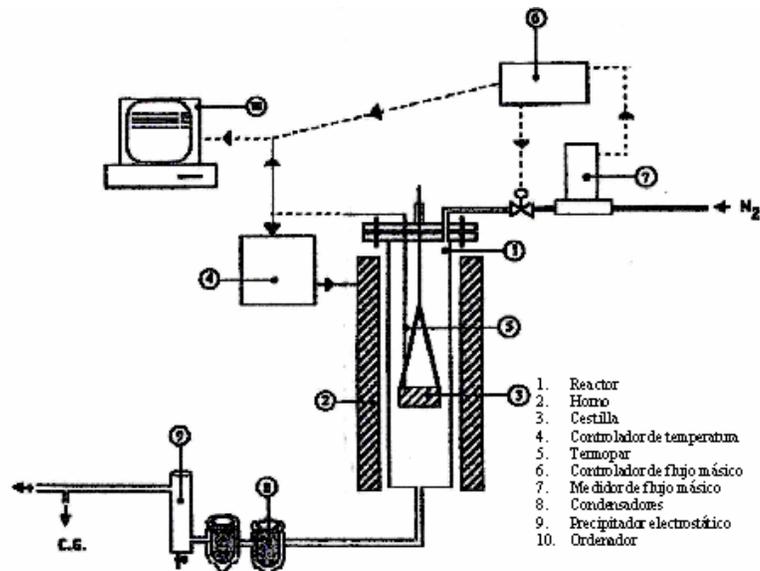
Para la realización de estos experimentos los residuos sólidos del proceso de obtención de jugos o zumos de naranja, se han triturado y tamizado a un tamaño de partícula menor a 300 μm y mayor a (800-1000) μm .

Condiciones experimentales de la pirólisis.

A continuación se detallan las condiciones generales de operación de los distintos experimentos de pirólisis, de residuos sólidos de naranja del proceso de obtención de jugos o zumos

- Peso inicial de residuos sólidos de naranja: 40 g.
- Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.
- Flujo de gas inerte (nitrógeno): 800 ml/min.
- Temperaturas finales de pirólisis: 300, 450, 600 °C.
- Altura de la cesta con materia prima a partir de la parte superior del reactor de lecho fijo: 240 mm.

Estos experimentos se han llevado a cabo calentando las muestras a 10 °C/min hasta la temperatura final de pirólisis y al alcanzar esta temperatura se mantiene fija durante una hora y atmósfera inerte, y registrando datos de tiempo, temperatura y análisis de gases durante todo el periodo.



Se muestra un esquema de la instalación utilizada

Los resultados obtenidos son:

1. Rendimiento sobre lo alimentado al variar la temperatura y el tamaño de partícula.

Exp. a realizar	Temperatura °C	Tamaño partícula µm	Rend Carbón %	Rend. Gas %	Rend Tar %	Rend agua %
1	450	<300	27.03	22.67	6.38	35.95
2	300	>800	36.83	25.78	5.23	31.27
3	450	<300	27.50	29.41	7.60	30.65
4	600	<300	24.53	26.34	6.35	34.45
5	300	>800	28.00	25.57	7.38	32.49
6	300	<300	35.85	21.25	6.40	29.75
7	600	>800	26.48	23.23	6.66	35.79
8	450	<300	26.95	25.73	7.63	32.97
9	450	>800	28.33	27.44	8.56	31.97
10	450	>800	28.90	22.72	6.02	33.93
11	300	>800	35.75	28.13	7.08	28.30
12	300	<300	35.13	20.47	6.70	34.60
13	600	<300	24.63	29.52	7.12	32.30
14	450	<300	27.10	28.84	9.49	31.54
15	600	>800	25.60	29.67	7.20	31.55
16	450	>800	27.63	25.80	6.23	32.00
17	450	>800	28.15	25.98	6.38	34.07
18	450	<300	27.68	24.42	6.40	34.22
19	450	>800	28.13	24.59	9.65	31.15
20	450	<300	28.10	26.23	5.59	34.31

2. Gases obtenidos, temperatura y máxima energía entregada por los gases.

Diámetro partícula (µm)	T (°C)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₂ (%)	Energía (Kcal)
<300	469,0	1,6	73,9	4,5	4,1	10,6	0,3	0,6	0,0	828,04
<300	500,0	0,9	83,9	2,6	1,2	9,3	0,2	0,1	1,5	595,67
<300	452,0	0,73	78,4	3,7	0,98	13,7	0,37	0,22	0,84	546,07
>800	467,0	1,9	79,7	1,9	2,6	11,8	0,4	0,1	1,5	790,27
< 300	452,0	0,9	79,9	2,9	2,4	11,0	0,5	0,2	2,0	880,43
<300	464,0	1,41	71,23	4,41	2,56	12,99	0,44	0,9	0,01	729,11
>800	550,0	0,5	84,1	5,5	2,2	5,6	0,4	0,4	1,8	911,92
<300	550,0	1,9	82,2	0,8	2,3	11,7	0,2	0,0	1,0	558,27
>800	308,0	0,7	81,8	3,5	2,6	12,4	0,5	0,5	1,5	938,13
<300	454,0	0,8	79,7	2,7	2,8	9,3	0,7	0,3	2,0	964,74
<300	450,0	0,8	84,7	1,6	2,5	0,8	0,7	0,1	0,8	562,34
>800	466,0	1,3	78,9	2,7	4,7	6,2	0,5	1,3	0,0	950,21
<300	314,0	0,2	83,1	3,0	0,7	9,4	0,2	0,3	1,1	489,75
>800	466,0	0,8	79,7	5,7	1,5	7,5	0,5	0,4	1,5	827,69
>800	451,0	0,9	83,7	1,6	2,5	9,3	0,2	0,0	1,3	641,38
<300	600,0	1,0	81,0	2,1	2,5	9,9	0,5	0,1	2,2	884,42
>800	450,0	0,5	77,9	5,3	1,0	13,2	0,3	0,4	0,4	547,11
>800	468,0	0,5	81,2	1,6	1,8	13,2	0,3	0,1	1,4	624,98
>800	315,0	0,4	80,6	3,2	1,3	9,6	0,2	0,3	1,8	675,04
<300	330,0	0,3	77,4	3,0	0,1	14,7	0,0	0,0	0,0	151,71
>800	443,0	1,33	78,12	3,69	4,62	6,1	0,43	1,1	0,01	934,29

3. Análisis inmediato a los carbones obtenidos:

Temperatura (°C)	Tamaño (µm)	Humedad (%)	Volátiles (%)	Cenizas base húmeda (%)	Carbono fijo %
		Norma ISO-589-1981	Norma ISO-1171-1976	Norma ISO-5623-1974	Por diferencia
600	-300	3,10	19,04	12,91	64,94
600	800	2,14	18,11	9,31	70,42
300	800	2,87	12,37	8,74	76,00
300	-300	3,87	13,24	8,50	74,37
450	-300	3,45	18,77	11,63	66,13
450	800	3,35	17,86	8,02	70,75
600	300	3,33	12,19	13,58	70,88
450	300	1,79	11,03	13,87	73,29
300	300	4,62	17,20	10,16	68,00
600	800	1,65	10,57	14,60	73,16
300	800	4,13	19,25	9,98	66,62
450	800	1,12	18,69	13,58	66,59

3. Conclusiones.

1. Los rendimientos a carbón obtenidos en el proceso de pirólisis en lecho fijo de los residuos sólidos de naranja analizados, varían entre (25 y 35) %, lográndose los mejores resultados a una temperatura final del proceso de 300 °C, sin influir el tamaño de partícula de manera significativa.
2. El rendimiento a gas en el proceso de pirólisis en lecho fijo de los residuos sólidos de naranja analizados, oscila entre (21 y 29) %, obteniendo los mejores resultados a las mayores temperaturas y menores tamaños de partículas.
3. Los rendimientos de alquitrán en el proceso de pirólisis en lecho fijo de los residuos sólidos de naranja analizados, están alrededor del (5 y 9) %, obtenidos a 450 °C sin una influencia significativa del tamaño de partícula.
4. Los gases fundamentales que se obtienen en el proceso son: H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂.

4. Referencias.

1. ADEGOROYE, A.; PATERSON, N., *et al.* "The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor" *Fuel*. 2004. vol. 83, nº 14-15, p. 1949-1960.
2. AGUADO, R.; GAISÁN, B., *et al.* Pirólisis de residuos de madera en spouted beds cónicos. En *II European Conference on Fluidization*. Bilbao. 1997. p. 331-338.
3. BILBAO, R.; MILLERA, A., *et al.* "Product distribution in the flash pyrolysis of lignocellulosic materials in a fluidized bed". *Fuel*. 1988. vol. 67, p. 1586-1588.
4. BRIDGWATER, A. V.; BEENACKERS, A. A. C. M., *et al.* *An assessment of the possibilities for transfer of european biomass gasification technology to China*. Part 1. Report of mission to China. 1988
5. Disponible en: http://www.gastechnology.org/webroot/downloads/en/IEA/IEA_EU_China.pdf
6. Disponible en: <http://www.ecn.nl/phyllis>
7. BRIDGWATER, A. V. "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass". *Chemical Engineering Journal*, 2003, vol. 91, p. 87-102.
8. CABALLERO, J. A.; FONT, R., *et al.* "8. Characterization of sewage sludge by primary and secondary pyrolysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, vol. 40-41, p. 433-450.
9. DEMIRBAS, A. "Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalysts on hydrogen yield". *Energy Conversion and Management*. 2002. vol. 43, p. 897-909.
10. DIEBOLD, J. y SCAHILL, J. *Production of primary pyrolysis oils in a vortex reactor Pyrolysis Oils from Biomass*. Editado por: Soltes, E. J. y Milne, T. A. Washington: 1988. vol. 376, ACS Symposium Series.
11. INGUANZO, M.; DOMÍNGUEZ, A., *et al.* "On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions". *Thermochimica Acta*. 2002. vol. 63, p. 209-222.
12. MANYA, J. J.; VELO, E., *et al.* "12. Kinetics of biomass pyrolysis: A reformulated three-parallel-reactions model". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. vol. 42, nº 2, p. 434-441.
13. MALIK, A. Thermal treatment of biomass using downdraft gasification, Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Eds. En A.V. Bridgwater, 2002, cap. 60, p. 593-602.

**L. Aguiar-Trujillo¹, L. M. García-Rojas¹, F. Marques-Montesino³, B. A. Ramos-Robaina¹,
J. Arauzo-Pérez², A. Gonzalo-Callejo².**

1. Departamento de Mecánica. Universidad de Pinar del Río. Cuba. Calle Martí Nº 270.
Pinar del Río, CP 20100, Cuba

2. **Grupo de procesos termoquímicos. Universidad de Zaragoza. España. Calle Maria de Luna 3
Zaragoza. España

3. Departamento de Química, Universidad de Pinar del Río, Cuba. Calle Martí Nº 270. Pinar del Río, CP 20100,
Cuba.

E-mail: leonardo@meca.upr.edu.cu