

## CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA DE LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.

**María del Carmen Recio-Ruiz**<sup>\*</sup>, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero.

*Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España*

*\*E-mail: mrecio@uma.es*

**Palabras clave:** Biomasa; sólido pirolítico; pirólisis convencional.

### Introducción

La pirólisis es un proceso termoquímico que permite obtener productos de valor añadido a partir de residuos biomásicos, siendo de gran utilidad para valorizar corrientes de subproductos de las industrias agroforestales, papeleras etc, por lo que se puede considerar un proceso central en las biorrefinerías de segunda generación. Durante la pirólisis, la biomasa se transforma en tres productos mayoritarios: un sólido, conocido como char; un líquido, bio-oil y un producto gaseoso, formado por compuestos no condensables. La fracción sólida obtenida a partir de pirólisis de residuos lignocelulósicos despierta un creciente interés por sus aplicaciones potenciales como fuente de energía, adsorbente de bajo coste y enmienda de suelo [1]. En este trabajo se ha analizado la influencia de la composición de diferentes residuos lignocelulósicos sobre las propiedades físico-químicas de los sólidos carbonosos obtenidos tras la pirólisis convencional de dichos residuos.

### Experimental

Se han obtenido distintos sólidos pirolíticos a partir de la pirólisis convencional de diferentes residuos biomásicos: Lignina Kraft (LK), hueso de aceituna (HA), cáscara de almendra (CA) y tallo de cáñamo (TC). Los experimentos de pirólisis se realizaron en un reactor de lecho fijo con flujo constante de 150 cm<sup>3</sup> STP/ min de N<sub>2</sub>, en un rango de temperatura de entre 400 y 800 °C y empleando velocidades de calentamiento de 10 y 20 °C/min.

### Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los análisis inmediatos, elementales, los parámetros texturales y los poderes caloríficos de los sólidos pirolíticos obtenidos a 400, 500, 600 y 800 °C, para el caso del tallo de cáñamo, y a 800 °C para el resto de residuos lignocelulósicos, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Como era de esperar, la influencia de la velocidad de calentamiento sobre las características físico-químicas de los productos carbonosos es prácticamente despreciable durante la pirólisis convencional, en el intervalo analizado (10 y 20 °C/min).

Considerando el análisis inmediato y elemental de los diferentes sólidos pirolíticos, con contenidos en ceniza entre el 2 y 16 %, así como valores de entre el 0.2 y el 0.6 % de N en sus composiciones elementales, se puede contemplar el empleo de dichos materiales en enmiendas de suelo o incluso como catalizador o soporte catalítico. Además, su alto contenido en carbono permite su uso como sólido combustible mejorado, ofreciendo poderes caloríficos superiores de entre 27 y 32 MJ/kg (Tabla 1).

En cuanto a su textura porosa, el sólido pirolítico preparado a partir de cáscara de almendra destaca frente a sus homólogos, debido a que se podría emplear en aplicaciones de separación de gases, al presentar una muy superior capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C que de N<sub>2</sub> a -196 °C [2], aspecto característico de los tamices moleculares. En la Tabla 1 se observa como todos los sólidos pirolíticos presentan una elevada microporosidad estrecha, experimentándose un incremento de la misma con la temperatura y la concentración de lignina en su estructura química (97% LK, 33% HA, 25% CA y 15% TC). De esta manera, se aprecia cómo el material carbonoso que posee una mayor microporosidad estrecha es el procedente de la pirólisis de lignina Kraft a 800°C.

**Tabla 1.** Análisis inmediato, análisis elemental, poder calorífico y parámetros texturales de los sólidos pirolíticos procedentes del tallo de cáñamo (TC) a diferentes temperaturas (400, 500, 600 y 800 °C) y de la cáscara de almendra (CA), hueso de aceituna (HA) y lignina Kraft (LK) a 800 °C, para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

| Muestra | T (°C) | Análisis inmediato (%) *    |              |         | Análisis elemental (%) * |     |     |      |     | Poder *** calorífico (MJ/Kg) | Adsorción de N <sub>2</sub> (77 K) y CO <sub>2</sub> (273 K) |   |
|---------|--------|-----------------------------|--------------|---------|--------------------------|-----|-----|------|-----|------------------------------|--|---|
|         |        | Contenido en volátiles (CV) | Carbono fijo | Cenizas | C                        | H   | N   | O ** | S   |                              | A <sub>BET</sub> <sup>N<sub>2</sub></sup>                    | A <sub>DR</sub> <sup>CO<sub>2</sub></sup> |
| TC      | 400    | 24.6                        | 72.5         | 2.9     | 76.2                     | 3.9 | 0.3 | 19.6 | -   | 30                           | 12   | 280                                       |
|         | 500    | 21.3                        | 72.4         | 6.3     | 84.8                     | 3.4 | 0.3 | 11.5 | -   | 29                           | 44   | 350                                       |
|         | 600    | 13.4                        | 69.8         | 16.7    | 80.1                     | 2.3 | 0.3 | 17.4 | -   | 27                           | 42   | 380                                       |
|         | 800    | 6.9                         | 83.2         | 9.9     | 89.9                     | 1.1 | 0.2 | 8.8  | -   | 31                           | 14   | 470                                       |
| CA      | 800    | 10.1                        | 82.4         | 6.9     | 87.2                     | 1.1 | 0.3 | 11.4 | -   | 31                           | 1  | 425                                       |
| HA      | 800    | 12.5                        | 85.4         | 2.2     | 82.0                     | 1.0 | 0.2 | 16.8 | -   | 32                           | 10   | 500                                       |
| LK      | 800    | 6.5                         | 87.5         | 6.0     | 88.1                     | 0.8 | 0.6 | 9.8  | 0.6 | 32                           | 50   | 520                                       |

\*En base seca

\*\*Calculado por diferencia.

\*\*\*Ecuación adaptada de la ref. [3]  $P.C.S \left( \frac{kJ}{kg} \right) = 35430 - 183.5 * CV - 354.3 * Cenizas$

## Conclusiones

A partir de un proceso de valorización de distintos residuos lignocelulósicos, como la pirólisis convencional, se han obtenido sólidos pirolíticos con altos potenciales en aplicaciones como enmiendas de suelo y catálisis, gracias a su alto contenido en materia inorgánica, así como, para la separación de gases, gracias a su elevado desarrollo de microporo estrecho. Además, gracias al aumento de su contenido en carbono, se han producido materiales sólidos con un alto poder calorífico, pudiendo, también, considerar su uso como combustibles sólidos mejorados.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen al MCINN por la financiación del proyecto (RTI2018-097555-BI00), y a la Junta de Andalucía por la financiación (UMA18-FEDERJA-110). M.C.R.R. agradece al ministerio por la concesión de un contrato predoctoral para la formación de doctores (FPI) (PRE2019-089340).

## Referencias

- [1] E.M. Calvo-Muñoz, F.J. García-Mateos, J.M. Rosas, J Rodríguez-Mirasol, T Cordero, Biomass waste carbon materials as adsorbents for CO<sub>2</sub> capture under post-combustion conditions. *Frontiers in Materials*, (2016)
- [2] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M.A. de la Casa-Lillo, and A. Linares-Solano, CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons, *Langmuir*, 14 (1998), 4589-4596.
- [3] T Cordero, F Marquez, J Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis, *Fuel*. 80 (2001)