

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



# FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

### OBTENCIÓN DE UN BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO POR TORREFACCIÓN HÚMEDA A PARTIR DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA

### TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGÍSTER EN EFICIENCIA ENERGÉTICA

Ing. EDUARDO LUIS CAYO REINOSO eduardo.cayor@epn.edu.ec

DIRECTOR: Ing. EDWIN RAFAEL VERA CALLE, Ph.D. edwin.vera@epn.edu.ec

Quito, agosto, 2018

### CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por **EDUARDO LUIS CAYO REINOSO**, bajo mi supervisión.

Ing. Edwin Vera, Ph.D. DIRECTOR DEL PROYECTO

### DECLARACIÓN

Yo, **Eduardo Luis Cayo Reinoso**, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Eduardo Luis Cayo Reinoso

### AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a las personas que colaboraron en la realización de este trabajo. En primer lugar quiero agradecer al Doc. Edwin quien me brindo su ayuda, me dio la oportunidad y deposito su confianza en mí para realizar esta investigación.

También, mis gracias incondicionales a Ron Camilito y Marcelo Salvador quienes me brindaron toda la ayuda y las facilidades para realizar este trabajo. A Luis (Pablo Mármol) mil gracias por toda la ayuda brindada y sobre todo por ser ese pana, amigo que siempre acolita.

A mis amig@s, Jorge (mente de elefante orejas medianas) y Javier (Ron Sabier) gracias por ser mis compañeros en esta travesía, valió la pena tantas malas noches y amanecidas, gracias por ese: "No se aprende pero se goza". A Marcela gracias por tu ayuda especialmente cuando tenía que salir corriendo y levantar/limpiar todo mi reguero en el trabajo. A Don Edguitar mil gracias por esa amistad que me ha brindado todo este tiempo de vida estudiantil.

Gracias a mi familia por su preocupación, su amor incondicional y por confiar en mí. Gracias por ser mi fuente infinita de inspiración, no se conseguir las cosas sin sacrificio y dedicación.

A mis padres, Manuel, Amada y mi hermano Brayan, gracias por su apoyo incondicional, por sus palabras de aliento, por confiar en mí; por comprender mis ideales y el tiempo que no pude compartir con ellos.

No hay palabras que puedan describir mi profundo agradecimiento hacia Erika, pai por toda tu ayuda, por tu compresión, por tu gran apoyo, tu ternura y sobre todo por llenar cada día de mi vida con tu amor. Por todo eso y mucho más mil gracias mi ángel.

Doy gracias a Dios y a Mamita Virgen por poner a muchas personas a mi lado, que me brindaron su amistad, apoyo, comprensión, cariño y amor.

Eduardo Luis Cayo Reinoso

### DEDICATORIA

"La suerte es lo que sucede cuando la preparación se encuentra con la oportunidad" Séneca

A mis padres Amada y Manuel por ser mi fuente de inspiración de sacrificio, abnegación y entrega.

A mi hermano Brayan por permitirme ver la vida desde otra perspectiva.

A mi familia por su amor y cariño que me brinda cada día.

A los que se adelantaron aunque ya no están físicamente sé que desde algún lugar son los que me cuidan en este camino de la vida.

A Erika por transformar mi vida con tanto amor y ternura

"La gloria del mundo es transitoria, y no es ella la que nos da la dimensión de nuestra vida, sino la elección que hacemos de seguir nuestra Leyenda Personal, tener fe en nuestras utopías y luchar por nuestros sueños" Paulo Coelho

Eduardo Luis Cayo Reinoso

# ÍNDICE

Certifica	ción	i
Declara	ción	ii
Agradeo	imientos	iii
Dedicate	oria	iv
Resume	n	xv
Abstract		xvi
INTROE	DUCCIÓN	xvii
Pregunt	a de investigación	xviii
Objetivo	General	xviii
Objetivo	s Específicos	xix
1. RE <sup>v</sup>	/ISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1.	Residuos de campo e industriales del cacao	1
1.1.1.	Generalidades del cacao	1
1.1.2.	El cacao en el Ecuador	3
1.1.3.	Residuos agrícolas de campo del cacao (RAC)	5
1.1.4.	Residuos agrícolas industriales del cacao (RAI)	9
1.2.	Fundamentos de la torrefacción húmeda	10
1.2.1.	Introducción	10
1.2.2.	Mecanismo de reacción	12
1.2.3.	Tipos de biomasa que se usan en el proceso de torrefacción húmeda	16
1.2.4.	Variables que influyen el proceso de torrefacción húmeda	19
1.2.5.	Productos de la torrefacción húmeda	24
1.2.6.	Ventajas y desventajas de la torrefacción húmeda	28
1.3.	Tipos de tecnologías de torrefacción húmeda	29
1.3.1.	AVOLON Industries	30
1.3.2.	SunCoal Industries	31
1.3.3.	TerraNova Energy	33

1.3.4.	Ingelia S.L.	35
1.3.5.	Retos y obstáculos para aplicar la tecnología de torrefacción húmeda	36
2. PAF	RTE EXPERIMENTAL	38
2.1.	Materiales	38
2.1.1.	Materiales	38
2.1.2.	Reactivos	38
2.1.3.	Equipos	38
2.2.	Caracterización energética de la cáscara de la mazorca del cacao	39
2.2.1.	Preparación de las muestras de las cascarás de la mazorca de cacao	39
2.2.2.	Análisis granulométrico y determinación del tamaño de partícula (d80)	39
2.2.3.	Análisis proximal	40
2.2.4.	Análisis elemental	43
2.2.5.	Determinación del poder calórico superior	43
2.2.6.	Determinación del contenido de la fibra vegetal	45
2.2.7.	Evaluación de la naturaleza hidrofóbica del biocombustible	46
2.3.	Estudio del efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre las propiedad del biocombustible sólido	es 47
2.3.1.	Obtención del biocombustible por torrefacción húmeda	47
2.3.2.	Diseño experimental	48
2.4.	Estudio del efecto de la recirculación del agua sobre las propiedades o biocombustible sólido	del 51
2.5.	Análisis energético y económico del proceso de obtención del biocombustil sólido en laboratorio	ole 53
2.6.	Diseño preliminar de un sistema integral para la obtención del biocombustil sólido por torrefacción húmeda y el secado del grano del cacao	ole 53
3. RES	SULTADOS Y DISCUSIÓN	55
3.1.	Caracterización energética de la cáscara de la mazorca del cacao	55
3.1.1.	Análisis granulométrico y determinación del tamaño de partícula (d80)	55
3.1.2.	Análisis proximal, elemental y poder calórico superior de la CC	56

3.1.3.	Determinación del contenido de la fibra vegetal
3.2.	Estudio del efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre las propiedades del biocombustible sólido
3.2.1.	Determinación de la fiabilidad del equipo60
3.2.2.	Obtención del biocombustible por torrefacción húmeda61
3.2.3.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de materia volátil del biocombustible
3.2.4.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de cenizas del biocombustible
3.2.5.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de carbón fijo del biocombustible
3.2.6.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre la naturaleza hidrofóbica del biocombustible
3.2.7.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el poder calórico superior del biocombustible
3.2.8.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento másico del biocombustible71
3.2.9.	Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento energético del biocombustible
3.2.10.	Relación entre el contenido de materia volátil y carbón fijo con el poder calórico superior del biocombustible75
3.2.11.	Optimización de la temperatura y el tiempo de residencia para la obtención de un biocombustible de alta calidad mediante el proceso de torrefacción húmeda
3.3.	Estudio del efecto de la recirculación del agua sobre las propiedades del biocombustible sólido
3.3.1.	Caracterización del biocombustible obtenido con recirculación de agua78
3.3.2.	Análisis estadístico ANOVA para las propiedades del biocombustible cuando se recircula el agua de proceso
3.3.3.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el PCS del biocombustible
3.3.4.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el rendimiento másico

	del biocombustible83
3.3.5.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el rendimiento energético del biocombustible
3.3.6.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre la naturaleza hidrofóbica del biocombustible
3.3.7.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el contenido de cenizas del biocombustible
3.3.8.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el contenido de material volátil del biocombustible
3.3.9.	Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el contenido de carbón fijo del biocombustible90
3.3.10.	Relación entre el contenido de materia volátil y carbón fijo con el poder calórico superior del biocombustible91
3.4.	Análisis energético y económico del proceso de obtención del biocombustible sólido en laboratorio
3.4.1.	Análisis energético y económico para el biocombustible obtenido en el laboratorio a diferentes condiciones de operación del reactor
3.4.2.	Análisis energético y económico para el biocombustible obtenido en el laboratorio cuando se recircula el agua de proceso
3.5.	Diseño preliminar de un sistema integral para la obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda y el secado del grano del cacao97
3.5.1.	Diagrama y descripción del proceso97
3.5.2.	Características y supuestos de las corrientes de alimentación100
3.5.3.	Métodos para la determinación de las propiedades termofísicas de los compuestos convencionales en la simulación
3.5.4.	Capacidad de la planta103
3.5.5.	Modelos y supuestos para las unidades de proceso104
3.5.6.	Resumen de las suposiciones generales para el modelo de simulación107
3.5.7.	Resultados de la Simulación108
4. CO	NCLUSIONES Y RECOMENDACIONES112
4.1.	Conclusiones

4.2.	Recomendaciones	116
Reference	cias bibliográficas	117
Anexos		125
Anexos	I. Cálculo del poder calórico superior	126
Anexos	II. Cálculo del contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y extra del análisis de fibra	ctivos a partir 127
Anexos	III. Análisis energético para la obteción del biocombustible sólido po húmeda en el laboratorio	or torrefacción 129
Anexos	IV. Análisis económico para la obteción del biocombustible sólido po húmeda en el laboratorio	or torrefacción 132
Anexos '	V. Resultados obtenidos en la simulación en Aspen Plus	133

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Subcapas del pericarpio del fruto de cacao1
Figura 1.2.	Residuos de campo generados por una plantación de cacao durante la cosecha del grano de cacao
Figura 1.3.	Clasificación de los tratamientos hidrotérmicos respecto a la presión y temperatura11
Figura 1.4.	Propiedades del agua en función de la temperatura a 24 MPa22
Figura 1.5.	Distribución de los productos de torrefacción húmeda25
Figura 1.6.	Fotografía de la planta HTC-0 en Karlsruhe Alemania. De izquierda a
	derecha: tanque tapón, reactor y tanque de mezcla
Figura 1.7.	Esquema general de la planta piloto de HTC de SunCoal Industries32
Figura 1.8.	Diagrama para la obtención de biocarbón con la tecnología TerraNova® Ultra
Figura 1.9.	Diagrama general de la planta de HTC de Ingelia S.L
Figura 2.1.	Esquema general del proceso de obtención del biocombustible por torrefacción húmeda48
Figura 2.2.	Esquema general del proceso utilizado en el estudio del efecto de la
	recirculación del agua en obtención del biocombustibles por torrefacción
	húmeda52
Figura 2.3.	Esquema general seguido para la resolución de la metodología propuesta en el estudio54
Figura 3.1.	Curva granulométrica de la CC55
Figura 3.2.	Diagrama de van Krevelen58
Figura 3.3.	Relación presión de vapor del agua -temperatura para el reactor60
Figura 3.4.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de material volátil
Figura 3.5.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al contenido de material volátil63
Figura 3.6.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de cenizas64
Figura 3.7.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al contenido de cenizas65
Figura 3.8.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de carbón

	fijo66
Figura 3.9.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al
	contenido de carbón fijo67
Figura 3.10.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la
	temperatura y el tiempo de residencia sobre naturaleza hidrofóbica68
Figura 3.11.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto a la
	naturaleza hidrofóbica69
Figura 3.12.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la
	temperatura y el tiempo de residencia sobre el PCS70
Figura 3.13.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al
	PCS71
Figura 3.14.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la
	temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento másico72
Figura 3.15.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al
	rendimiento másico73
Figura 3.16.	Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la
	temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento
	energético
Figura 3.17.	Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al
	rendimiento energético74
Figura 3.18.	Desviación del PCS experimental respecto al PCS teórico
Figura 3.19.	Contornos de la superficie de respuesta de la optimización del proceso
	de WT para la obtención de un biocombustible de alta calidad77
Figura 3.20.	Contornos de la superficie de respuesta de la optimización del proceso
	de WT para la obtención de un biocombustible de baja calidad78
Figura 3.21.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con el
	PCS
Figura 3.22.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con el
	rendimiento másico84
Figura 3.23.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con el
	rendimiento energético86
Figura 3.24.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con la
	naturaleza hidrofóbica88
Figura 3.25.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con el
	contenido de cenizas88
Figura 3.26.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con el

	contenido de material volátil	89
Figura 3.27.	Interacción de la temperatura-tiempo y recirculación del agua con	el
	contenido de carbón fijo	91
Figura 3.28.	Desviación del PCS experimental respecto al PCS teórico	92
Figura 3.29.	Esquema de fracciones de la composición del biocombustible	93
Figura 3.30.	Diagrama de proceso propuesto para la torrefacción húmeda y	el
	secado del grano de cacao	99

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Provincias con la mayor producción de cacao año 2014 3
Tabla 1.2.	Superficie plantada de cacao por edad y tipo de cacao cultivado, año 2014
Tabla 1 3	Residuos generados por la poda del cacao
Tabla 1.4	Trabajos realizados para el aprovechamiento de la CC.
Tabla 1.4.	Composición de la CC reportada en literatura
Tabla 1.6	Trabajos realizados para el aprovechamiento de la cascarilla del grano del
Tabla 21	Valores de las variables codificados y naturales correspondientes a los
1 4014 2.1.	diferentes niveles de temperatura y tiempe de residencia
Tabla 3 1	Análisis provimal elemental y poder calárico de la CC
Tabla 3.1.	Contonido do la Eibra Vogotal do la CC
Tabla 3.2.	Propiodados del biocombustible a diferentes tratamientos
Tabla 3.4	Condiciones éntimes la para obtener un biocombustible de alta calidad 77
Tabla 3.4.	Condiciones óptimas la para obtener un biocombustible de baja calidad. 77
Table 2.6	Draniadadaa dal biacombustible suanda aa rasiraula al agua dal
Tabla 3.0.	Propiedades del biocombustible cuando se recircula el agua del
Table 07	proceso
	Composición elemental calculada del biocombustible obtenido por
	recirculación de agua
Tabla 3.8.	Resultados del analisis ANOVA para las diferentes propiedades del
<b>T</b>	
	Valores de pH y conductividad electrica del agua de recirculación85
l abla 3.10.	Energía gastada para la obtención del biocombustible sin recirculación de
	agua
Tabla 3.11.	Costo de producción y venta del biocombustible obtenido sin recirculación
	de agua95
Tabla 3.12.	Energía gastada para la obtención del biocombustible con recirculación de
	agua96
Tabla 3.13.	Costo de producción y venta del biocombustible obtenido con recirculación
	de agua97
Tabla 3.14.	Constantes para correlación de la capacidad calórica101
Tabla 3.15.	Resumen de la composición proximal, elementa y PCS que se utilizan en
	la simulación101
Tabla 3.16.	Presiones de descarga de las bombas [bar]104

Tabla 3.17.	Composición de la fase líquida y gaseosa para un proceso de torrefacciór	
	húmeda105	
Tabla 3.18.	Humedad y velocidad de secado estandarizado para el secado del grano	
	de cacao107	
Tabla 3.19.	Balance másico general del proceso de torrefacción húmeda [kg/h]109	
Tabla 3.20.	Balance másico del biocombustible obtenido en el proceso de torrefacción	
	húmeda [kg/h]109	
Tabla 3.21.	Energía eléctrica requerida por los equipos principales [kW]111	

#### RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue obtener un biocombustible sólido por torrefacción húmeda a partir de la cáscara de la mazorca de cacao (CC) para la generación de energía. Se realizó la caracterización energética de la CC, la misma que consistió en la determinación del análisis proximal, elemental y poder calórico superior (PCS). La CC posee un contenido de humedad del 85,1%, material volátil del 66,8%, contenido de cenizas del 8,9%, carbón fijo del 24,3%, un contenido de carbón elemental del 45,3%, hidrógeno del 5,5% y oxígeno del 39,4%. El PCS en base seca fue de 18,2 MJ/kg. También, se determinó el contenido de hemicelulosa, celulosa, lignina y extractivos el mismo que fue de 21,9%, 3,1%, 40,7% y 34,35%, respectivamente. El bajo PCS y el alto contenido de celulosa, hemicelulosa y humedad de la CC la convierte en un producto altamente potencial para ser utilizado en el proceso de torrefacción húmeda. Se estudió el efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre las propiedades del biocombustible sólido que se obtuvo por torrefacción húmeda. Como resultado de este estudio se obtuvo que la temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido de material volátil, carbón fijo, cenizas y naturaleza hidrofóbica; mientras que el tiempo de residencia, la temperatura y la interacción entre estas dos variables tuvieron un efecto estadísticamente significativo sobre el PCS, rendimiento másico y energético. Además, se estudió el efecto de la recirculación del agua de proceso sobre las propiedades del biocombustible. El agua se recirculó hasta por 3 ocasiones. Se obtuvo que la recirculación del agua tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido cenizas, naturaleza hidrofóbica, PCS y rendimiento energético. También, se determinó que la energía que se necesita para la obtención del biocombustibles en el laboratorio es mucho mayor a la energía bruta que puede suministrar el mismo, se necesita hasta 6,7 veces más energía. De igual manera, se encontró que la producción del biocombustible en el laboratorio demanda un costo de 6 a 16 veces más que el costo de venta del mismo. Por último se simuló en el software ASPEN PLUS® versión educativa el proceso de torrefacción húmeda. Los resultados de la simulación mostraron que si se trabaja en un reactor continuo y se recupera el calor contenido en la fase líquida y gaseosa del proceso, la torrefacción húmeda es energéticamente viable. La cantidad de energía bruta que puede suministrar el biocombustible obtenido fue hasta 6,4 mayor que la energía que se necesita para producir el mismo dependiendo de las condiciones de operación del reactor.

**Palabras Clave:** Cáscara de mazorca de cacao, torrefacción húmeda, carbonización hidrotérmica, recirculación de agua, balance energético y económico, simulación.

XV

### ABSTRACT

The present work obtains a solid biofuel by wet torrefaction from the Cocoa pod husk (CPH) for energy generation. First, energy characterization of the CPH was development, which consisted in the determination of the proximal, elemental analysis and higher heating value (HHV). CPH had a moisture content of 85.1%, volatile material of 66.8%, the ash content of 8.9%, fixed carbon of 24.3%, a content of elemental carbon of 45.3%, hydrogen 5.5%, and oxygen 39.4%. The HHV on a dry basis was 18.2 MJ kg. Also, the hemicellulose, cellulose, lignin and extractives content was determined, which was 21.9%, 3.1%, 40.7% and 34.35%, respectively. Low HHV and high content of cellulose, hemicellulose, and humidity of the CPH make it a high potential product to be used in wet torrefaction. The effect of temperature and residence time on the properties of the solid biofuel obtained by wet torrefaction was studied. The temperature had a statistically significant effect on the volatile material content, fixed carbon, ash, and hydrophobicity; while residence time, temperature and interaction between these two variables had a statistically significant effect on HHV, mass and energy yield. In addition, the effect of recirculation water on the properties of the biofuel was studied. Water was recirculated up to 3 times. Recirculation water had a statistically significant effect on the ash content, hydrophobicity, HHV, and energy yield. Also, was determined that energy to needed to obtain biofuel in the laboratory is higher than gross energy biofuel can be supplied, it takes up to 6.7 times more energy. Similarly, was found that produce biofuel in the laboratory requires 6 to 16 times more cost production than the cost of selling. Finally, wet torrefaction was simulated in ASPEN PLUS ®. The results of the simulation showed that if working in a continuous reactor and recover the heat contained in the liquid and gaseous phase of the process, wet torrefaction is energetically viable. The gross energy biofuel was up to 6.4 times more than the energy needed to produce it, depending on the operating conditions of the reactor.

**Keywords:** Cocoa husk pod, wet torrefaction, hydrothermal carbonization, water recirculation, energy and economic balance, simulation.

# OBTENCIÓN DE UN BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO POR TORREFACCIÓN HÚMEDA A PARTIR DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA

### **INTRODUCCIÓN**

En el Atlas Bioenergético del Ecuador se han identificado tres sectores productivos cuyos residuos de campo e industriales poseen un alto potencial para ser aprovechados como fuente de energía. En primer lugar está el sector agrícola, con productos como el arroz, banano, cacao, café, caña de azúcar, entre otros. El segundo es el sector pecuario, con las actividades avícola, porcina y vacuna; y el tercero es el forestal. (MCPEC, MEER, & INP, 2015)

Dentro del sector agrícola, el producto que presenta un mayor potencial energético es la palma africana seguido del banano, arroz, caña de azúcar y cacao. El aprovechamiento de los residuos de campo e industriales de algunos productos del sector agrícola ya se encuentran industrializadas, con procesos como: la gasificación, cogeneración o Ciclo Orgánico Rankine (ORC), mientras que para otros se encuentran en fase de investigación. (MCPEC, MEER, & INP, 2015)

En el Ecuador se produce alrededor de 2 millones de toneladas de residuos de cacao al año, de los cuales alrededor del 70% corresponde a residuos de campo como son la mazorca descartada, cáscara de mazorca y residuos de la poda y el 30% restante corresponde a residuos industriales como son el raquis, el rechazo de producto y cáscara del grano. La cáscara de la mazorca de cacao (CC) generalmente se desecha directamente al campo, sin embargo esta práctica afecta al cultivo debido a que este material abandonado a la intemperie posee tiempos prolongados de descomposición lo cual puede constituir un foco de propagación de plagas y enfermedades que afectan la productividad del cacao. (INIAP y MAGAP, 2012; Parra, et al., 2009; Suárez & Hernández, 2010)

La CC debido a su origen y composición es clasificada como biomasa lignocelulósica. La CC posee un alto contenido de humedad y baja densidad energética por lo que no puede ser utilizado eficientemente como fuente de energía y necesita ser tratada previamente para aprovechar de mejor manera su contenido energético. (Kamp & Østergård, 2016)

La CC puede ser tratada mediante torrefacción húmeda para aprovechar eficientemente su contenido energético. La torrefacción húmeda es un método prometedor para convertir una amplia gama de biomasa en biocombustibles sólidos. El producto que resulta de la torrefacción húmeda puede ser utilizado directamente como fuente de energía o a su vez utilizado en procesos posteriores de conversión termoquímica. Por medio de la torrefacción húmeda, se mejora significativamente las propiedades químicas, físicas y energéticas de la biomasa. Principalmente se logra: (1) el aumento del poder calórico mediante una reducción en la relación H/C y O/C en su composición; (2) la transformación intrínseca de la naturaleza higroscópica de la biomasa en hidrofóbica; (3) una mejor capacidad de molienda que conlleva a requerimientos menores de energía para la reducción de tamaño; (4) aumento de la densidad energética y (5) la reducción del contenido de cenizas. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015; Sarvaramini, 2014)

El biocombustible sólido obtenido de la CC por torrefacción húmeda resulta un sustituto del carbono mineral y puede ser utilizada como una fuente de generación de energía. Se puede utilizar directamente en calderas para generar calor o vapor que luego se puede utilizar en el secado del grano de cacao. También el biocombustible sólido se puede utilizar como materia prima en otros procesos termoquímicos como pirólisis y gasificación para obtener biocombustibles de mejor calidad como el syn-gas, bio-oil, biochar. (Daya, Prabir, & Bishnu, 2014; Sarvaramini, 2014)

Por otro lado, la información de la caracterización energética y el aprovechamiento energético de la CC es muy limitada, no existen estudios acerca de este tema. Por lo que es importa desarrollar un estudio del aprovechamiento energético de la CC mediante torrefacción húmeda. Además, la utilización de la CC como una fuente de energía aportará en la diversificación de la matriz energética de país.

### PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cómo afectan la temperatura, el tiempo de residencia y la recirculación del agua en la obtención de un biocombustible sólido a partir de la CC por torrefacción húmeda?

### **OBJETIVO GENERAL**

Obtener un biocombustible sólido por torrefacción húmeda a partir de la cáscara de la

mazorca de cacao para la generación de energía.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterización energética de la cáscara de la mazorca del cacao.
- Estudiar el efecto de la temperatura, tiempo de residencia y recirculación del agua sobre las propiedades del biocombustible sólido obtenido por torrefacción húmeda.
- Realizar un análisis energético y económico del proceso de obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda a nivel de laboratorio.
- Diseño preliminar de un sistema integral para la obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda y el secado del grano del cacao.

### 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Residuos de campo e industriales del cacao

### 1.1.1. Generalidades del cacao

El cacao es un árbol o arbusto semicaducifolio y caulífloro, es decir, que pierden su follaje durante una parte del año y que sus flores y frutos nacen directamente del tallo y ramas. Su nombre científico es *Theobroma cacao L.*, pertenece a la familia *Malvaceae*, subfamilia *Sterculioideae*. (Dostert, Roque, Cano, La Torre, & Maximilian, 2011, pp. 3-4)

Los frutos del cacao son bayas también denominados mazorcas, crecen sobre la copa de los árboles y debajo de las ramas, su forma es variable, puede ser: ovada, oblonga, oblata, esférica, aboyada o elíptica. La superficie de la mazorca es rugosa o lisa y dependiendo del tipo de cacao la mazorca puede ser de color rojo, amarillo, blanco o verde y cambia de color cuando madura, generalmente las mazorcas verdes cambian a amarillo y las rojizas a naranja o amarillo. El tamaño mazorca oscila entre 10 y 42 cm de largo y de ancho entre 7 y 10 cm. Una mazorca puede pesar entre 200 g y 1 kg. Una mazorca madura contiene en su interior de 30 a 50 semillas de cacao las mismas que están rodeadas por un recubrimiento azucarado y mucilaginoso llamado pulpa. Todas las semillas se encuentran protegidas por una estructura del fruto denominada pericarpio (Figura 1.1). (Dostert, Roque, Cano, La Torre, & Maximilian, 2011, pp. 3-4; Prabhakaran Nair, 2010, p. 136)



Figura 1.1. Subcapas del pericarpio del fruto de cacao. (Fuente: Educación Agroalimentaria en línea, 2011)

El pericarpio es la parte exterior del fruto del cacao. Su estructura es carnosa y gruesa, su función es proteger las semillas del fruto del medio externo. El pericarpio está formado por tres subcapas como se muestra en la Figura 1.1. La primera subcapa es el epicarpio o también conocido como expocarpo, es la subcapa más externa y su estructura está formado por tejidos epidérmicos, la segunda subcapa es el mesocarpio que está compuesto por células semileñosas y la tercera subcapa es el endocarpio cuya estructura es carnosa y suave. El espesor del pericarpio varía entre 10 y 20 mm dependiendo del tipo de cacao. En general, el pericarpio es duro y carnoso; y leñoso cuando se seca. (Dostert, Roque, Cano, La Torre, & Maximilian, 2011, pp. 3-4; Prabhakaran Nair, 2010, p. 136)

El cacao se clasifica tradicionalmente en tres grupos genéticos: el criollo, el forastero y el trinitario. La variedad criollo, son árboles delgados cuyos frutos son de cubierta delgada y rugosa su color puede variar de verde a rojo, la cáscara de la mazorca (pericarpio) presentan una ligera capa lignificada en el centro (mesocarpio), las semillas son blancas o ligeramente pigmentadas este grupo presentan rendimientos bajos y son más susceptibles a las plagas. La variedad forastero, son árboles robustos y grandes los frutos presentan una cubierta gruesa y lisa o ligeramente rugosa, el mesocarpio se encuentra altamente lignificado, las semillas son redondeadas y ligeramente aplanadas y cotiledones de color violeta presentan rendimientos más altos que los criollos y son menos susceptibles a las plagas. La variedad trinitario son de origen híbrido entre los grupos de criollos y forasteros, esta especie es muy heterogénea genéticamente y morfológicamente y no es posible delimitarla a través de características comunes. (Acebo, 2016, pp. 5-6; INIAP, 1994, pp. 13-14; Prabhakaran Nair, 2010, p. 136)

Por otro lado, el mercado mundial del cacao, también tiene una clasificación para el grano de cacao. Dentro de esta clasificación se reconoce dos tipos de cacao en grano: el cacao "fino o de aroma" y el cacao "al granel o común". El cacao fino o de aroma se obtiene a partir de la variedad criollo o trinitario y posee un aroma a chocolate delicado y sabor a nuez suave, mientras que el cacao al granel o común provienen de la variedad forastero y su aroma es a chocolate fuerte y su sabor es amargo. A pesar que se conoce claramente las variedades genéticas de la cual procede el cacao "fino o de aroma" y el cacao "al granel o común", existen excepciones, por el ejemplo el cacao Nacional de Ecuador que está considerado dentro de la variedad forastero produce cacao al granel o común. (Acebo, 2016, pp. 5-6; PROECUADOR-Dirección de Inteligencia Comercial e Inversiones, 2013, pp. 1-2; Vassallo, 2015)

2

#### 1.1.2. El cacao en el Ecuador

La producción de cacao en el Ecuador continental está localizada en 22 de sus 24 provincias, las provincias que no registra producción de cacao son Carchi y Tungurahua. En estas provincias cacaoteras se cultivan principalmente dos variedades de cacao, el cacao fino o de aroma conocido como "Nacional" y el clon de cacao corriente denominado "Colección Castro Naranjal 51" o CCN-51. El árbol de cacao fino da sus primeros frutos a los 3 años de sembrado, llegando a su producción máxima a los 6 años, mientras el CCN-51 empieza a producir desde el año y medio de sembrado y es más resistente a enfermedades. (PROECUADOR-Dirección de Inteligencia Comercial e Inversiones, 2013, pp. 11-12)

De acuerdo a las estimaciones de la Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua (ESPAC) y el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), en el año 2014 la superficie sembrada de cacao en el Ecuador fue de aproximadamente 487 mil hectáreas y se cosechó 250 mil toneladas de grano de cacao con un rendimiento de 0,51 toneladas/hectárea. Del total de hectáreas cultivadas el 80% corresponde a la producción de la variedad del cacao fino y el 20% corresponde a la variedad CCN-51. Del total del grano cosechado se estima que un 10% se procesan a nivel local para la obtención de semielaborados como: manteca, torta, licor, polvo de cacao o chocolate; y el 90% restante está destinado para exportación. (Acebo, 2016, p. 12; PROECUADOR-Dirección de Inteligencia Comercial e Inversiones, 2013, p. 11)

Las provincias con mayor concentración del cultivo de cacao son: Guayas, Los Ríos, Esmeraldas, Manabí y El Oro, juntas representan el 70% del total de la producción de cacao. La Tabla 1.1 se muestra el total de hectáreas sembradas y las toneladas de cacao cosechado en estas provincias en el año 2014.

|--|

Provincia	Hectáreas sembradas [Ha]	Toneladas de cacao cosechadas [TM]
Los Ríos	102 582	36 443
Guayas	65 581	32 584
Manabí	98 071	31 165
Esmeraldas	61 654	15 968
El Oro	19 241	7 711

(Fuente: ESPAC&INEC, 2016)

Ecuador es líder en la producción de cacao fino o de aroma con una la participación en el mercado mundial de aproximada un 62% del total de la producción mundial. (Comisión Económica para América Latina y el Caribe & Secretaría Técnica del Comité Interinstitucional para el cambio de la Matriz Productiva, 2013, pp. 1-3; MCPEC, MEER, & INP, 2015, pp. 33-36)

En el Ecuador, existen dos formas de cultivo de cacao. La primera se trata de un cultivo solo, es decir, que se cultiva solo árboles de cacao en toda la extensión del terreno; y la segunda es el cultivo asociado, en la cual se combina la siembra de árboles de cacao con otras especies tales como: guabo de bejuco *(inga sp.)*, pachaco *(Schizolobium parahybum)* o eritrina *(Erythrina spp.)*. Las especies antes mencionadas generalmente sirven para proteger a la plantación de plagas y dar sobra permanente al árbol de cacao. Según la ESPAC el 84% del total de superficie cultivada en el Ecuador es cultivo solo, mientras que el 16% restante es cultivo asociado. También, la ESPAC puntualiza que cerca de la mitad del total de superficie cultivada de cacao tienen menos de 10 años de edad y la variedad que mayormente se cultivaba es la nacional en su variación genética común nacional. En la Tabla 1.2 se muestra el total de hectáreas sembradas de cacao según la edad y el tipo de cacao. (Acebo, 2016, p. 15)

Categoría	Característica	Hectáreas sembradas [Ha]	Porcentaje [%]
	<10 años	242 438	49,7
Edad de la plantación	>10 y <20 años	64 853	13,3
	> 20 años	180 025	36,9
	Común Nacional	274 670	54,4
Variedad de la planta	Mejorada Nacional	165 070	33,9
	Híbrida Nacional	45 137	9,3
	Híbrida Internacional	2 438	0,5

 Tabla 1.2.
 Superficie plantada de cacao por edad y tipo de cacao cultivado, año 2014.

(Fuente: ESPAC&INEC, 2016)

Por otro lado, en el Ecuador se emplean diferentes sistemas para la producción del cacao entre los que se tienen: tradicional, semitecnificado y tecnificado. El sistema tradicional es aquel en el cual no se emplea insumos o riego y se cosecha el cacao que se genera sin ningún tipo de mantenimiento para la plantación la misma que susceptible a pérdidas por enfermedades, generalmente este sistema da rendimientos bajos de alrededor del

136 kg/Ha. El sistema semitecnificado es aquel en el que se utiliza sistemas de riego, fertilizantes y tratamiento fitosanitario pero en cantidades o frecuencias insuficientes, los rendimientos para este sistema están el rango de 272 kg/Ha y 544 kg/Ha. El sistema tecnificado es aquel en el que se efectúa el mantenimiento adecuado del cultivo y se tiene rendimientos que están en el rango de 816 kg/Ha y 1 814 kg/Ha. Se estima que el 90% de la producción del cacao fino o de aroma se realiza empleando el sistema tradicional y semitecnificado, mientras que la producción del CCN-51 se realiza empleando el sistema semitecnificado y tecnificado. (Acebo, 2016, p. 15)

Finalmente, la demanda de cacao a nivel mundial va en aumento y Ecuador presenta un gran potencial para explotar este recurso. Para el año 2016, Ecuador registró una exportación de cacao y sus elaborados de 215 mil toneladas que equivalen a un total de 664 millones de dólares generados por esta actividad. Estas cifras muestran que se tuvo un crecimiento en la exportación del 12%, respeto al año 2014. Además, en el año 2016 se estima que se generaron alrededor de 2,2 millones de toneladas de residuos producto de la cosecha, poda y beneficio de cacao. (PROECUADOR, 2017)

### 1.1.3. Residuos agrícolas de campo del cacao (RAC)

Se denominan residuos agrícolas de campo (RAC) a la biomasa residual generada durante el proceso de recolección y transformación de la cosecha. En caso de las plantaciones de cacao, como resultado del mantenimiento del cultivo y cosecha se generan diferentes residuos agrícolas que son considerados como residuos de campo y comprenden: los residuos de la poda (hojas, ramas, mazorcas y órganos enfermos, etc.), la mazorca descartada y la cáscara de la mazorca. (MCPEC, MEER, & INP, 2015, pp. 13,33)

Тіро	Tiempo al que se realiza la poda	Residuos generados
Poda de formación	Entre los 18 y 24 meses después del trasplante del árbol	Yemas externas de las ramas principales como resultado del despunte
Poda de mantenimiento	Épocas secas y de menor producción	Ramas improductivas e innecesarias
Poda de rehabilitación	Cuando existe problemas de deformación, exceso de altura o ramas improductivas	Ramas improductivas e innecesarias
Poda fitosanitaria	Durante toda la cosecha y quincenal en verano	Frutos y órganos enfermos

Tabla 1.3. Residuos generados por la poda del cacao.

(Fuente: Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro, 2010)

Los residuos de la poda son generalmente las hojas, ramas y mazorcas enfermas que se descartan. Existen varias clases de podas entre las que se tienen: formación, mantenimiento, rehabilitación y fitosanitaria. La Tabla 1.3 muestra las características y los residuos generados por cada tipo de poda. (Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro, 2010, pp. 16,20)

Por otro lado, en la cosecha, en la etapa de la sección de la mazorca se descarta algunas de estas por diversas razones. Las mazorcas descartadas son mazorcas enfermas que producen olores y sabores extraños, mazorcas dañadas por animales, mazorcas verdes que son pobres en pulpa azucarada y mazorcas sobremaduras en las cuales pulpa se encuentra casi seca. También, como parte de la cosecha del grano de cacao, las mazorcas de cacao se quiebran para extraer los granos y producto de esta operación se genera como residuo la cáscara de la mazorca del cacao (CC). (INIAP & MAGAP, 2012, pp. 10-16; Suárez & Hernández, 2010, pp.56-60)

En la Figura 1.2 se muestra las operaciones y los residuos de campo generados por una plantación de cacao durante la cosecha del grano de cacao.





La mayor parte de los residuos agrícolas del campo generados por una plantación de cacao se desecha directamente al campo, sin embargo, esta práctica afecta al cultivo debido a que este material abandonado a la intemperie, principalmente la mazorca descarta y la cáscara de la mazorca, posee tiempos prolongados de descomposición lo cual puede constituir un foco de propagación de plagas y enfermedades que afectan la productividad del cacao. (Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro, 2010, pp. 16)

De los tres residuos de campo del cacao antes mencionados (residuos de la poda, mazorca descartada y la cáscara de la mazorca) solo de uno de ellos se registran estudios para su aprovechamiento y es la cáscara de la mazorca de cacao (CC). En los últimos años, se ha buscado aprovechar este residuo de campo de diversas formas, principalmente en los países de mayor producción de cacao. En estos países, la disposición final de la cáscara de la mazorca de cacao se vuelve un problema, ya que si se lo desecha al campo puede constituir un foco de propagación de plagas y enfermedades que afectan la productividad del cacao. En la Tabla 1.4 se muestra los diversos trabajos realizados con la CC por diferentes autores.

		· · ·
Categoría	Resumen del trabajo realizado	Fuente
Alimento	Se estudió la inclusión de la CC en la dieta de pollos de engorde. Se	Donkoh,
para	encontró una relación lineal entre la cantidad de la CC incluida en la	Atuahene, &
animales	dieta y el crecimiento de los pollos de engorde.	Wilson, 1991
Fertilizante para suelos	Se evaluó la ceniza de la CC como fertilizante para mejorar la absorción de nutrientes del suelo y rendimiento del cultivo de cacao. Los resultados obtenidos mostraron que la ceniza de la CC mejoro la altura de la planta, el diámetro del tallo, el número de hojas, entre otros. Además con la inclusión de la ceniza de la CC y se tuvo mayor contenido de N, P, K, Ca, Mg en el suelo. El estudio recomienda que para mejorar el rendimiento y el crecimiento del cacao se necesita aplica 25 toneladas de cenizas de CC por hectárea	Adejobi, <i>et al.</i> , 2013
	Otro estudio consistió en determinar el efecto de la CC como fertilizante en el cultivo de okra y maíz. El uso de CC aumento el rendimiento del cultivo de okra y maíz, la dosis óptima para obtener estos resultados fueron de una tonelada de CC por hectárea.	Iremiren & Ipinmoroti, 2014
Fuente de energía	La CC fue evaluada como fuente de energía renovable. La CC se secó, trituró, tamizó y peletizó. Se obtuvo pellets con un poder calórico equivalente a 17 MJ/kg, sin embargo este biocombustible presentó un alto contenido de cenizas (13,5%)	Syamsiro, Saptoadi, Tambunan, & Pandibi, 2012
Obtención de compuestos y otros elementos	Se obtuvo pectina a partir de la CC por extracción acuosa. La concentración de la pectina obtenida fue del 7,5 y 12,6 %. Además los autores señalan que la CC presenta una cantidad significativa de fibra dietética y contenidos fenólicos, por lo que la CC es una fuente prometedora de compuestos naturales con cualidades nutritivas y funcionales Se estudió la composición química y la morfología de las cáscaras de yuca y la CC para determinar que material es el más idóneo para ser incluido como pulpa en industria papelera. La CC presentó mejores características que las cáscara de yuca Se obtuvo la enzima lipasa a partir de la CC y se inmovilizó mediante la tecnología de agregado enzimático reticulado (CLEA). La lipasa extraída de la CC e inmovilizada se utilizó como catalizador en la reacción transesterificación del aceite de <i>Jatropha curcas</i> para la obtención de biodiesel. Con la enzima extraída a partir de la CC se obtuvo una conversión del 93% en el proceso de transesterificación.	Vriesmann, Castanho Amboni, & Oliveira Petkwicz, 2011 Daud, Mohd Kassim, Mohd Aripin, & Awang, 2013 Khanahmadi, Yusof, Chyuan Ong, Amid, & Shah, 2016 Yusof, Khanahmadi, Amid, & Mahmod, 2016
Materiales compuestos	Las cenizas de la CC fueron evaluadas como estabilizador en la producción de ladrillos de tierra comprimidos. La investigación muestra que la inclusión de las cenizas de CC mejoraron las propiedades de resistencia a la compresión, densidad seca, resistencia a la abrasión y absorción de agua del ladrillo. El contenido máximo de cenizas a utilizarse por ladrillo es del 10%, contenidos de cenizas más altos disminuyen ligeramente las propiedades del ladrillo.	Yaw, Emmanuel, Peter, & Senyo, 2015

Tabla 1.4. Trabajos realizados para el aprovechamiento de la CC.

Como se puede observar en la Tabla 1.4 la CC es utilizada para distintos fines, esto se debe a que su estructura está constituida por muchos elementos de interés industrial. La Tabla 1.5 muestra una recopilación de la composición química y de fibra de la CC reportada en literatura por diversos autores. La composición esta reportada en base seca.

Descripción	Valor <sup>1</sup>	Valor <sup>2</sup>	Valor <sup>3</sup>	Valor <sup>4</sup>	Valor⁵	Valor <sup>6</sup>	Valor <sup>7</sup>	Unidad
Materia Seca	91,80	91,50	89,50	88,96	85,90	-	-	%
Proteína Cruda	6,200	8,600	10,74	9,140	-	-	5,900-7,700	%
Fibra Cruda	45,90	-	-	35,74	-	-	22,60-32,50	%
Lípidos	-	1,500	-	-	-	-	-	%
Carbohidratos totales	-	32,30	-	-	-	-	-	%
Azucares Reductores	-	10,40	-	-	-	-	-	%
Hemicelulosa	-	-	8,720	12,75	37,00	11,97	10,80-11,00	%
Celulosa	-	-	24,24	26,15	37,00	30,41	35,00	%
Lignina	-	21,40	26,38	21,16	14,70	33,95	14,60	%
Fibra dietética insoluble	-	27,00	-	-	-	-	-	%
Fibra dietética soluble	-	9,600	-	-	-	-	-	%
Fibra detergente ácida	-	-	50,62	47,04	-	-	-	%
Fibra detergente neutra	-	-	59,34	59,78	-	-	-	%
Extractos en éter	1,400	-	2,630	-	-	-		%
Cenizas	11,10	6,700	10,02	9,07	12,30	-	9,100-10,10	%
Materia Orgánica	88,90	-	-	-	-	-	-	%
Carbono orgánico	-	-	-	-	-	24,30	-	%
Pectina	-	-	-	-	-	-	6,100	%
Theobromina	-	-	0,3400	-	-	-	-	%
Са	1,630	2,540	-	-	-	8,00	-	g/kg
Р	0,1700	-	-	-	-	1,50	-	g/kg
К	2,180	27,70	438,5	-	-	39,60	-	g/kg
Na	0,3600	105,0	-	-	-	-	-	g/kg
Mg	0,2400	1,100	-	-	-	3,00	-	g/kg
Cu	135,2	61,80	-	-	-	-	-	mg/kg
Fe	466,7	58,00	-	-	-	-	-	mg/kg
Mn	45,60	357,2	-	-	-	-	-	mg/kg
Zn	90,30	397,4	-	-	-	-	-	mg/kg
Se	-	1,00	-	-	-	-	-	mg/kg
N	-	-	-	-	-	14,60	-	mg/kg

**Tabla 1.5.** Composición de la CC reportada en literatura.

(Fuente: <sup>1</sup>Areghere, 2002, <sup>2</sup>Vriesmann, Castanho Amboni & Oliveira Petkwicz, 2011, <sup>3</sup>Odori-Boateng & Teong Lee, 2013, <sup>4</sup>Uwagboe, Hamzat, & Olumide, 2010, <sup>5</sup>Daud, Mohd Kassim, Mohd Aripin, & Awang, 2013, <sup>6</sup>Titiloye, Abu Bakar, & Odetoye, 2013, <sup>7</sup>Mansur, Tago, Masuda, & Abimanyu, 2014)

### 1.1.4. Residuos agrícolas industriales del cacao (RAI)

Se denominan residuos agrícolas industriales (RAI) a los desechos provenientes de las plantas de procesamiento de los productos agrícolas. En el caso del cacao son considerados residuos agrícolas industriales los que se generan en parte del proceso de beneficio del cacao y los generados propiamente en la elaboración del chocolate líquido u otros productos finales que se obtiene del grano del cacao. (MCPEC, MEER, & INP, 2015, pp. 13,33)

Los residuos del proceso del beneficio del cacao generalmente son: el raquis y los granos descartados que se obtienen después de las operaciones de secado y selección. Los granos que se descartan son principalmente los que se encuentran quebrados, germinados, mohoso y picados. También, en el proceso de selección y secado se descartan otros materiales extraños como restos de hojas o ramas que se encuentra a veces presente. La mayor parte de estos residuos son utilizados como materia orgánica para los campos. (Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro, 2010, pp. 47)

En el proceso de elaboración del chocolate líquido, en la operación de tostado se genera como desecho la cascarilla del grano que viene a ser un residuo agrícola industrial como se explicó anteriormente. Para aprovechar este residuo se han realizado algunos estudios, los mismos que se resumen en la Tabla 1.6.

Categoría	Resumen del trabajo realizado	Fuente
Alimento para animales	Se estudió la aceptabilidad, la digestibilidad y la utilización de nutrientes de tres dietas que contenían en su composición cascarilla de grano de cacao sobre la ganancia de peso de la tilapia <i>Oreochromis niloticus</i> criados en un sistema de recirculación de agua. Los resultados mostraron que las dietas que contienen cascarilla del grano del cacao son aceptadas por los peces, sin embargo, el estudio puntualiza que se necesitarían estudios adicionales para mejorar la baja digestibilidad de estas dietas, con el fin de obtener beneficios óptimos en la alimentación de los peces.	Falaye & Jauncey, 1999
Fertilizante para suelos	Se estudió el efecto que tiene la inclusión de la cascarilla del grano de cacao en un fertilizante orgánico compuesto por residuos de animales sobre el crecimiento de las plantas de tomate. La inclusión de cascarilla del grano de cacao tiene un efecto significativo sobre el crecimiento y la producción de tomates, esto se debe al contenido de K, P y N que presenta en su estructura la cascarilla del grano de cacao.	Ojeniyi, Awodun, & Odedina, 2007

Tabla 1.6. Trabajos realizados para el aprovechamiento de la cascarilla del grano del cacao.

**Tabla 1.6.** Trabajos realizados para el aprovechamiento de la cascarilla del grano del cacao. (continuación...)

Categoría	Resumen del trabajo realizado	Fuente
Fuente de energía	Se comparó la combustión de astillas de madera con la combustión de cascarilla del grano de cacao en combustor. Después de las evaluaciones se concluyó que la cascarilla del grano de cacao posee características como biocombustible similares al de las astillas de madera. Sin embargo, la combustión las cascarillas presentan un alto contenido de cenizas y material particulado que crean un revestimiento sobre las superficies de intercambiador de calor del combustor y esto conllevan a una menor eficiencia del dispositivo y una necesidad frecuente de limpieza.	Spilacek, Lisy, Balas, & Zdenek, 2014

### 1.2. Fundamentos de la torrefacción húmeda

### 1.2.1. Introducción

La torrefacción húmeda (WT, por su siglas en inglés) también es conocida como carbonización hidrotérmica (HTC, por su siglas en inglés) o pirólisis húmeda (WP por su siglas en inglés), fue estudiada por primera vez en el año de 1913 por el químico alemán Friedrich Bergius, quien en su primer trabajo describe el proceso de WT como un método para simular la coalificación natural de la materia orgánica en el laboratorio. En el mismo año, Bergius y Specht realizan trabajos para transformar la celulosa en materiales carbonosos a través de la WT. (Funke & Ziegler, 2010, p. 161)

En 1932, Berl y Schmidt investigaron el proceso de WT a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 350 °C con diferentes tipos de biomasa. Posteriormente, Schuhmacher estudió la influencia del pH sobre las reacciones que se producen durante WT y encontró algunas diferencias en la composición elemental (C, H y O) del producto obtenido a través de este tratamiento. (Titirici M., Thomas, Yu, Muller, & Antonietti, 2007a, p. 4205)

Durante los años siguientes, no se registraron investigaciones sobre este tratamiento, sino hasta la última década donde se ha recuperado interés sobre el mismo ya que es un proceso prometedor para transformar la biomasa en un producto sólido, estable y estéril similar al carbón. En el año 2006, el científico alemán Markus Antonietti estudió el proceso de WT de manera más detallada y desarrolló, junto con su equipo de investigación, un método para convertir la biomasa en un producto sólido carbonoso a temperaturas y presiones altas. (Funke & Ziegler, 2010, p. 161; Röthlein, 2006, p. 21; Titirici M., Thomas, Yu, Muller, & Antonietti, 2007a, p. 4205)

En la actualidad, se ha definido a la WT como un tipo de tratamiento hidrotérmico. Se conoce como tratamiento hidrotérmico aquel proceso que utiliza medios acuosos subcríticos o supercríticos a temperaturas elevadas (200°C a 800°C) y presiones (5 a 30 MPa) para la obtención de biocombustibles sólidos, líquidos o gaseosos. En la Figura 1.3 se ilustra las condiciones de presión y temperatura a las que se llevan a cabo la reacción de los diferentes tipos de tratamientos hidrotérmicos. (Kan & Strezov, 2015, p. 156)



Figura 1.3. Clasificación de los tratamientos hidrotérmicos respecto a la presión y temperatura. (Fuente: Kan & Strezov, 2015)

Como se observa en la Figura 1.3 la WT se lleva a cabo en condiciones de temperatura y presión suaves respecto a los otros tratamientos hidrotérmicos. Las temperaturas están comprendidas entre 180 °C y 280 °C y presiones autógenas iguales o mayores a la presión de vapor del agua a la temperatura de trabajo. (Funke & Ziegler, 2010, p. 161; Kan & Strezov, 2015, p. 160)

El tratamiento de WT consiste en someter a una mezcla homogénea de biomasa con agua, en atmósfera inerte, a una temperatura entre 180 °C y 280 °C y presión autógena por un determinado tiempo que puede ser minutos u horas, para obtener un material sólido similar al carbón con un contenido energético alto. Las condiciones a las que se somete mezcla (biomasa/agua) dependen de las características de la biomasa que se está tratando y las propiedades del producto que se quiere obtener. Además de obtener una material sólido por el proceso de WT, también se obtiene gases no condensables como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> y el agua de reacción que contiene algunas fracciones orgánicas solubles propias de la biomas de alimentación. A través del proceso de WT se disminuye el contenido de oxígeno e hidrógeno de la biomasa de alimentación, es decir, que las relaciones O/C e H/C disminuyen, dando como resultado un material sólido con un poder calórico mayor al de la biomasa cruda. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, pp. 29-30; Libra, et al., 2011, p. 74; Pavlovič, Knez, & Škerget, 2013, pp. 8010-8012)

Varios científicos han denominado a la conversión de biomasa en carbón, mediante el proceso de WT, como la "revolución negra", la misma que ayuda a la mitigación del cambio climático y en los últimos años ha sido gran interés para muchos investigadores.

#### 1.2.2. Mecanismo de reacción

En el proceso de WT al igual que en la pirólisis seca, las biomacromoléculas que conforman la biomasa se degradan para formar subproductos sólidos, líquidos y gaseosos, mientras que las interacciones sólido-sólido que se producen conducen a un reordenamiento de la estructura original. A pesar que los medios de reacción de estos dos procesos son totalmente diferentes (agua y atmósfera inerte) los mecanismos de reacción son similares, la diferencia radica en la química y las características de los productos que se obtienen de cada proceso. Los mecanismos de reacción de la WT más relevantes son: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, polimerización y aromatización. (Libra, et al., 2011, p. 76)

Los mecanismos de reacción antes mencionados no se dan de forma consecutiva sino en forma paralela y dependen de la naturaleza de la alimentación. Debido a que la alimentación posee una composición compleja y que los mecanismos de reacción se dan en forma paralela, aún no se conoce detalladamente cada uno de estos mecanismos de reacción y la interacción entre ellos. Sin embargo, se han realizado estudios de los mecanismos de reacción de forma individual, como es el caso de la hidrólisis de la celulosa que permiten inferir algunos fenómenos y la forma en que se producen estas reacciones en el proceso de WT. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 162-163)

Por otro lado, la mayoría de autores coinciden que en el proceso de WT rige principalmente los mecanismos de reacción de deshidratación y descarboxilación, los cuales poseen una entalpía negativa, es decir, que son de naturaleza exotérmica. A continuación se realiza una revisión de cada uno de estos mecanismos de reacción. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 162-163; Libra, et al., 2011, pp. 76-77)

#### 1.2.2.1. Hidrólisis

Las reacciones de hidrólisis conducen al rompimiento de los enlaces covalentes de los grupos esteres y éteres de la biomasa mediante la adición de 1 mol de agua. Como resultado de esta reacción se forma una amplia gama de subproductos como: oligosacáridos de celulosa, fragmentos fenólicos de lignina entre otros. (Funke & Ziegler, 2010, p. 163)

Se ha estudiado la hidrólisis de la D-fructuosa como contraste de la hidrólisis de la biomasa debido a que es un componente mayoritario en su estructura. La hidrólisis de la D-fructuosa junto con otros mecanismos de descomposición que se producen paralelamente dan como resultado la formación del 5-hidroximetil furfural (5-HMF). Las reacciones que describen este proceso son de alta complejidad y da una idea de los mecanismos de reacciones y los fenómenos que se producen cuando se realiza la hidrólisis de la biomasa. (Funke & Ziegler, 2010, p. 163)

Por otro lado, tomando en cuenta que la biomasa se compone principalmente de hemicelulosa, celulosa y lignina Funke y Ziegler (2010) señalan que la celulosa se hidroliza parcialmente en condiciones hidrotérmicas a temperaturas mayores a 200 °C, mientras que la hemicelulosa se hidroliza fácilmente a temperaturas que rodean los 180 °C y 200 °C y la lignina se descompone a temperaturas que bordean los 190°C y 220 °C. (pp. 162 -163)

Bajo condiciones de WT las reacciones de hidrólisis forman productos de alto interés industrial, como es el caso del ácido acético que se forma probablemente por la hidrólisis de las cadenas laterales que constituyen la estructura de la lignina. Las reacciones de hidrólisis también forman fragmentos que son altamente reactivos y precipitan rápidamente por reacciones de condensación. A pesar que estos fenómenos y productos se pueden observar experimentalmente los mecanismos de reacción para su obtención aún no están completamente claros debido a la complejidad en el estudio de estos procesos. Tampoco se conoce los efectos causados por las interacciones entre los componentes de la biomasa y los fragmentos que se van formando a medida que avanza la reacción sobre la reacción hidrólisis. Sin embargo, algunos autores suponen que los fragmentos de hemicelulosa formados por las reacciones de hidrólisis interactúan con la lignina y por lo tanto aumentan

la solubilidad de sus estructuras aromáticas, esto se evidencia experimentalmente debido a que la lignina y la hemicelulosa forma un compuesto estables bajo condiciones de WT. (Funke & Ziegler, 2010, p. 163)

También se ha determinado que la energía de activación de la reacción de hidrólisis es menor respecto a las otras reacciones de descomposición, es decir, que se requieren bajas temperaturas para que se produzca esta reacción y por lo tanto es la reacción de iniciación en el proceso de WT. (Libra, et al., 2011, p. 76)

#### 1.2.2.2. Deshidratación

En el caso de la WT la deshidratación abarca dos fenómenos. Un fenómeno físico que se refiere a la perdida de agua de la matriz de biomasa sin cambiar su composición química y un fenómeno químico en el que se reduce el contenido de hidrógeno y oxígeno debido a la carbonización de la biomasa. (Funke & Ziegler, 2010, p. 164)

La deshidratación química en la WT se da principalmente por la eliminación de los grupos hidroxilos (- OH) que forman parte de la estructura de la biomasa o de los fragmentos que se produjeron en la etapa de hidrólisis. (Funke & Ziegler, 2010, p. 164)

Titirici, Thomas y Antonietti (2007b) propone en su trabajo una fórmula simplificada para describir el proceso de deshidratación de los carbohidratos. La ecuación química que proponen estos autores para la deshidratación se presenta en la Ecuación 1.1 (p. 788)

$$\begin{array}{ccc} C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_6H_4O_2 + 4H_2O & \Delta H_R \mbox{=-1040 kJ/mol} \\ & \mbox{Ecuación 1.1} \end{array}$$

También, Ramke *et al.,* (2009) proponen la Ecuación 1.2 similar a la de Titirici *et al.,* (2007b), para describir la deshidratación de los carbohidratos (p. 2)

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_6H_2O + 5H_2O$$
  $\Delta H_R$ =-950 kJ/mol  
Ecuación 1.2

La Ecuación 1.1 y Ecuación 1.2 muestran entalpía de reacción negativas, por lo que la reacción de deshidratación es de naturaleza exotérmica, es decir, liberan energía.

Por otro lado, la deshidratación física está ligada a los cambios químicos explicados anteriormente, el agua que se forma por la deshidratación química tiene que ser liberada de la matriz de la biomasa y esto se realiza por la deshidratación física. La deshidratación física se incrementa significativamente bajo condiciones hidrotérmicas, sin embargo algunos de estos efectos son reversibles, lo que da lugar a la idea de la deshidratación mecánica/térmica combinada para eliminar totalmente el agua de la matriz de la biomasa. (Funke & Ziegler, 2010, p. 164)

#### 1.2.2.3. Descarboxilación

Las reacciones de descarboxilación se producen una vez que se ha formado una cantidad específica de agua por medio de las reacciones de deshidratación, esto no se ha podido explicar químicamente, sin embargo existe trabajos experimentales que corroboran este fenómeno. (Funke & Ziegler, 2010, p. 164)

Las reacciones de descarboxilación en la WT se producen a temperaturas que bordean los  $150^{\circ}$ C. A estas condiciones los grupos carboxilo (-COOH) y carbonilo (-C = O) se degradan rápidamente para formar CO<sub>2</sub> y CO, respectivamente. Los mecanismos de reacción y el efecto de la presencia del agua sobre las reacciones de descarboxilación en gran parte son desconocidos. (Funke & Ziegler, 2010, p. 164)

#### 1.2.2.4. Polimerización

La eliminación de grupos hidroxilo en la deshidratación y carboxilo en la descarboxilación producen biomacromoléculas insaturadas que son altamente reactivas y se polimerizan por condensación, en este proceso se unen dos biomacromoléculas insaturadas que conducen a la pérdida de una molécula, que generalmente es H<sub>2</sub>O. La formación del producto sólido o carbón de WT se da básicamente por la polimerización por condensación de los biomacromoléculas insaturadas presente en el proceso. La secuencia de polimerización por condensación en el proceso de WT es totalmente desconocida. (Funke & Ziegler, 2010, p. 164)

### 1.2.2.5. Aromatización

La aromatización es el proceso químico por medio del cual una molécula orgánica o una parte de la misma se transforma en un anillo aromático. Bajo las condiciones de WT la

15

hemicelulosa y algunos fragmentos formados por la descomposición de las biomacromoléculas que componen la biomasa son altamente aromatizados. Los mecanismos de reacción para la aromatización en condiciones hidrotérmicas aún es desconocido, sin embargo, por pruebas experimentales se sabe que las estructuras aromáticas poseen una alta estabilidad bajo condiciones hidrotérmicas por lo que pueden ser consideradas como un componente básico del sólido resultante de la WT. También, algunos autores señalan que el efecto del tratamiento de la WT sobre el contenido de carbono en el producto final disminuye cuando en la estructura de la biomasa presenta compuestos aromáticos. La reacción de aromatización básicamente depende de la temperatura y también del tiempo de residencia. (Funke & Ziegler, 2010, p. 165)

Por último, la mayor parte de autores describen a la WT como un proceso exotérmico, esto se corrobora con la entalpia de reacción de la Ecuación 1.1 y Ecuación 1.2. El proceso de WT está gobernado por las reacciones de deshidratación y descarboxilación. Durante del proceso de WT la energía química contenida en la biomasa se libera en forma de calor, sin embargo, para esto suceda se requiere de una energía mínima denominada energía de activación. Se ha observado que por lo menos se requiere una temperatura de 180 °C para que el proceso WT se lleve a cabo. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 160,162; Kan & Strezov, 2015, p. 160)

Respecto al calor liberado por las reacciones exotérmicas de la WT, Glasner, Deerberg y Lyko (2011) señalan que este calor no compensa las pérdidas de calor que se dan durante el proceso, por lo tanto, se debe proporcionar un calor externo para sostener la reacción. También señalan que para tener un proceso más eficiente es necesario recuperar el calor o reducir las pérdidas de calor, recirculando el agua caliente del proceso, lo que al mismo tiempo con lleva que los compuestos orgánicos disueltos en el agua aumenten el tiempo de residencia en el reactor y puedan afectar los mecanismos de reacción de WT (p.1935-1937)

#### 1.2.3. Tipos de biomasa que se usan en el proceso de torrefacción húmeda

La biomasa que se puede utilizar en el proceso de WT es muy variada, a diferencia de otros tratamientos, se puede utilizar biomasa con contenidos de humedad muy altos, mayores al 50%, sin necesidad que sean secados previamente. (Minaret & Dutta, 2016, p. 804; Nhuchhen, Basu, & Acharya, 2014, pp. 9-10)
En general, el tratamiento de WT da mejores resultados cuando se trabaja con biomasa que posee en su estructura una lata concentración de celulosa, hemicelulosa, azucares o cualquier tipo de carbohidratos. Lo contario pasa con la biomasa que está constituida por lignina o proteínas ya que sus estructuras son muy estables a las condiciones de la WT. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, p. 29; Bach & Skreiberg, 2016, pp. 669-660)

Se pueden utilizar biomasa lignocelulósica como es el caso de la madera o residuos agrícolas y forestales, pero también se puede utilizar biomasa no lignocelulósica como es el caso del estiércol de animales, lodos fecales, lodos de depuradoras, algas o residuos acuícolas. (Libra, et al., 2011, pp. 74-75)

#### 1.2.3.1. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es aquella que está compuesta por hemicelulosa, celulosa, lignina, extractos de agua y cenizas. Este tipo de biomasa constituye los residuos de granjas agrícolas, productos forestales y residuos sólidos urbanos. La composición de la biomasa lignocelulósica depende del tipo, madurez y condiciones climáticas. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, p. 27)

Todos los tipos de biomasa lignocelulósica poseen una composición similar esto debido a que se encuentras constituidas por una pared celular compuesta en su mayoría de hemicelulosa, celulosa y lignina. La mayor parte de su estructura es materia volátil (80%) y una pequeña parte es carbón fijo (20%). (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, p. 27)

La hemicelulosa es un heterosacárido con un bajo grado de polimerización, es susceptible a la hidrólisis cuando se encuentra en presencia de agua a 180 °C y en condiciones ácidas, neutras o alcalinas. La composición de los productos de la hidrólisis de la hemicelulosa es compleja y aún no están bien claras, sin embargo, la reacción de hidrólisis se puede simplificar como se muestra en la Ecuación 1.3. (Bach & Skreiberg, 2016, p. 669; Nhuchhen, Basu, & Acharya, 2014, p. 4)

# Hemicelulosa $\rightarrow$ Xilosa $\rightarrow$ Productos de degradación Ecuación 1.3

La celulosa es un homopolisacárido compuesto principalmente por D-glucosa. Bajo condiciones de WT es más estable que la hemicelulosa. La celulosa empieza a degradarse

a una temperatura de 200 °C y se degrada rápidamente a temperaturas de 250 °C. Parte de la celulosa puede precipitar y volver a unirse formando una estructura cristalina más estable que la inicial. La descomposición de la celulosa se puede representar como se muestra en la Ecuación 1.4. (Bach & Skreiberg, 2016, p. 669; Nhuchhen, Basu, & Acharya, 2014, p. 4)

# Celulosa $\rightarrow$ Glucosa $\rightarrow$ Productos de degradación Ecuación 1.4

La lignina es un polímero aromático amorfo compuesto principalmente por unidades de fenil-propano, su estructura es muy estable bajo condiciones de WT, sin embargo una pequeña parte de la lignina puede ser degrada como resultado colateral de la degradación de los otros componentes lignocelulósicos, la lignina degradada puede precipitar y unirse a la celulosa que se cristaliza. (Bach & Skreiberg, 2016, p. 669; Nhuchhen, Basu, & Acharya, 2014, p. 4)

#### 1.2.3.2. Biomasa no lignocelulósica

La biomasa no lignocelulósica es aquella que está compuesta en su mayoría por ácidos grasos y proteínas. Este tipo de biomasa constituye el estiércol animal, grasa animal, lodos de depuradoras, algas y residuos acuícolas. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, p. 27)

El estiércol de animales posee una composición muy variada, esto depende del animal y la tipo de alimentación que este tenga. Generalmente, el estiércol se utiliza como abono cuando se trata de cantidades pequeñas, cuando se tiene cantidades más grandes se puede utilizar como materia prima para la WT y así evitar la eutrofización. Se han realizado trabajos con estiércol de caballo que han dado buenos resultados. (Libra, et al., 2011, p. 75)

Los lodos fecales y de depuradoras son de gran interés debido a que su cantidad aumenta continuamente y puede conllevar problemas de salubridad por contaminación de acuíferos. Gracias al proceso de WT se puede dar un saneamiento adecuado a este residuo, ya que el producto obtenido es inocuo y puede servir como fertilizante para el suelo. (Libra, et al., 2011, p. 75).

Las algas y residuos acuícolas esta constituidos por proteínas, carbohidratos, grasas y

18

ácidos nucleicos en proporciones variables dependiendo de la especie. Debido a su composición es una biomasa de uso potencial en el proceso de WT. (Libra, et al., 2011, p. 75).

#### 1.2.4. Variables que influyen el proceso de torrefacción húmeda

El proceso de TW se ve afectada por diferentes variables como: la presión del reactor, la temperatura de reactor, el pH de la mezcla biomasa/agua, tiempo de residencia de la mezcla, las condiciones anhidras, relación agua/biomasa, entre otros. Las variables que más influencia tienen sobre las propiedades de los productos son la temperatura y el tiempo de residencia. A continuación se realiza una revisión de las variables más importantes que influyen en el proceso de WT. (Ghanim, Pandey, Kwapinski, & Leahy, 2016, pp. 376-378; Funke & Ziegler, 2010, pp. 166-169; Libra, et al., 2011, pp. 75-75)

#### 1.2.4.1. Temperatura de reacción

La temperatura es una variable determinante en el proceso de WT ya que influye fuertemente sobre las propiedades de los productos que se obtienen. La temperatura influye directamente en las velocidades de reacción, por consiguiente un aumento de la temperatura de reacción con lleva a un aumento del contenido de carbono en la fase sólida; pero el rendimiento másico disminuye al igual que disminuye el rendimiento energético y las relaciones H/C, O/C. Generalmente, para maximizar el rendimiento másico y disminuir el consumo de energía el proceso de WT se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 180 °C y 220 °C. En cambio, cuando el proceso de WT se lleva a cabo a temperaturas mayores a 250 °C, por un lado se aumenta el consumo de energía y por otro se produce en mayor grado las reacciones de descarboxilación y/o volatilización de compuestos orgánicos y es por esta razón que la fase gaseosa aumenta y existe una mayor retención de carbono en la fase sólida se tiene un producto de mayor poder calórico pero con un menor rendimiento másico. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 167-168; Ghanim, Pandey, Kwapinski, & Leahy, 2016, pp. 376-377)

#### 1.2.4.2. Tiempo de residencia

El tiempo de residencia es la segunda variable, después de la temperatura, que mayor influencia tiene sobre el proceso de WT. El tiempo de residencia determina el grado de

conversión de la biomasa, entre mayor es el tiempo de residencia mayor es el grado de conversión de la biomasa. Los tiempos de residencia para el proceso de WT van desde minutos a horas o día dependiendo de la biomasa que se esté tratando, el tipo de reactor entre otros, sin embargo el alcance de esta variable aún no ha sido limitado ya que las velocidades de reacción en su mayoría todavía son desconocidas. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 167-168; Ghanim, Pandey, Kwapinski, & Leahy, 2016, pp. 376-377)

En general, un tiempo de residencia más largo permite lograr una reacción "completa" y por lo tanto una mayor conversión de la biomasa. Un mayor tiempo de residencia también permite reducir la cantidad de compuestos orgánicos en el agua residual, debido a que se tiene más tiempo para que una mayor cantidad de compuestos orgánicos se condensan en la fase sólida. (Funke & Ziegler, 2010, p. 167)

Por otro lado, para determinar la influencia del tiempo de residencia y la temperatura de reacción sobre las propiedades de producto sólido de la WT se ha definido un modelo semiempírico que sigue el enfoque cinético de Arrhenius con un ajuste a los datos experimentales. Este modelo esta descrito por la Ecuación 1.5. (Funke & Ziegler, 2010, p. 167)

> f=50 t<sup>0,2</sup>  $e^{\frac{3500}{T}} = \frac{O_{alimentación} - O_{hydrochar}}{O_{alimentación} - 6}$ Ecuación 1.5

Donde:

f: severidad de la reacción

t: tiempo de WT, se toma en cuenta el tiempo total sobre los 180 °C [s]

T: temperatura máxima [K]

Oalimentación: porcentaje de oxígeno en la biomasa inicial

Ohydrochar: porcentaje de oxígeno en el hydrochar

6: se asume que el 6% de O de la biomas se convierte en carbón

En la Ecuación 1.5 se ha definido el término severidad de la reacción y se muestra que depende de la temperatura de reacción y del tiempo de residencia. Para temperaturas altas con tiempos de residencia largos aumentan la severidad de la reacción, cuanto mayor sea la severidad de la reacción, mayor será el contenido de carbono en la fase sólida producida.

Este modelo semi-empírico sugiere que si una reacción WT se lleva a cabo a una menor temperatura, se puede obtener un producto sólido similar al que se obtiene con una temperatura alta ajustando el tiempo de residencia, es decir, si se tiene un tiempo de residencia más largo. (Funke & Ziegler, 2010, p. 167)

#### 1.2.4.3. Presión

La presión dentro del reactor en el proceso de WT aumenta isotrópicamente. La presión que se alcanza es igual o mayor a la presión de saturación del agua. La presión varía entre 1 MPa y 5 MPa, dependiendo de la temperatura a la que se lleve a cabo la WT. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 168-169; Glasner, Deerberg, & Lyko, 2011, pp. 1936-1937)

La presión influye en las reacciones químicas que se llevan a cabo en la WT según el principio de Le Chatelier. Cuando aumenta la presión el equilibrio de la reacción se desplaza de la fase sólida a la líquida, es decir, se desplaza hacia donde existe menor número de moles del reactivo. Las reacciones de deshidratación y descarboxilación son inhibidas a presiones altas. Este efecto se ha verificado experimentalmente, pero se ha demostrado que tiene un bajo impacto en la WT. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 168-169)

#### 1.2.4.4. Condiciones anhidras

Las condiciones anhidras hacen referencia a las propiedades que presenta el agua a las diferentes condiciones de temperatura y presión de operación. El agua puede actuar como reactivo, disolvente y/o catalizador en el proceso de WT, por tal razón, afecta los mecanismos de reacción de la biomasa. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 166-167; Kan & Strezov, 2015, pp. 157-159)

La WT se lleva a cabo bajo condiciones subcríticas del agua, es decir, el agua se encuentra a una temperatura entre 100 °C y 374 °C y una presión igual o superior a la correspondiente presión de saturación. A medida que aumenta la temperatura, las propiedades físicas y químicas del agua cambian significativamente. Por ejemplo, la viscosidad, la tensión superficial, la densidad y la constante dieléctrica disminuyen a altas temperaturas, mientras que la difusividad y su auto-ionización aumentan, esto último significa que el producto iónico del agua aumenta con la temperatura, por lo que el agua puede actuar como catalizador. (Kan & Strezov, 2015, pp. 157-159; Kruse & Dahmen, 2015, pp. 37-38)

La disminución de la densidad del agua provoca que las interacciones entre las moléculas del agua sean más débiles y en consecuencia los puentes de hidrógeno sean menos estables lo cual es beneficioso para los mecanismos de reacción iónica, como es la descomposición de los enlaces C-C. (Kruse & Dahmen, 2015, pp. 37-38)

La disminución de la constante dieléctrica tiene como consecuencia la disminución de la polaridad del agua. El agua subcrítica es un buen solvente para compuestos orgánicos hidrofóbicos. Para constantes dieléctrica no muy bajas las reacciones iónicas mejoran, haciendo que el agua subcrítica sea un medio de reacción adecuado para reacciones de síntesis y degradación. (Kan & Strezov, 2015, pp. 157-159)

El aumento del producto iónico en condiciones subcrítica le confiere el agua la característica de catalizador ácido/base. El agua actuando como catalizador provoca que la energía de activación de algunas reacciones orgánicas y también de algunas reacciones de hidrólisis y descarboxilación disminuya favoreciendo a la cinética de la reacción. En la Figura 1.4 se observa cómo cambian las diferentes propiedades del agua con la temperatura (Funke & Ziegler, 2010, pp. 166-167; Kan & Strezov, 2015, pp. 157-159; Kruse & Dahmen, 2015, pp. 37-38)



Figura 1.4. Propiedades del agua en función de la temperatura a 24 MPa (Fuente: Kruse & Dahmen, 2015)

También hay que tomar en cuenta que en condiciones subcríticas, la transferencia de calor y masa del agua mejora con el aumento de la temperatura, esto se evidencia por la baja viscosidad y los altos coeficientes de difusión que presenta; y a su vez la mejora de estas propiedades favorece a las velocidades de reacción. (Kan & Strezov, 2015, pp. 157-159; Kruse & Dahmen, 2015, pp. 37-38)

#### 1.2.4.5. pH

Para que se lleve a cabo la WT y obtener los productos de interés, el pH del agua debe ser menor a siete. Se ha evidenciado experimentalmente que si se empieza la WT con agua de pH neutro, este disminuye automáticamente a medida que avanza el proceso de WT, esto gracias a la formación de una variedad de ácidos orgánicos como: ácidos acético, fórmico, láctico y levulínico que han sido identificados como productos intermedios de la WT. (Funke & Ziegler, 2010, p. 169)

La adición de ácidos o bases para modificar el pH en la mezcla inicial influencia en la cinética de la reacción y en las características y/o distribución de los productos finales, es decir, que la adición de cualquiera de estas sustancias acelera las reacciones químicas pero al mismo tiempo puede alterar la composición del producto sólido de la WT. En general, las condiciones débilmente ácidas aumenta la velocidad de reacción global de la WT. (Funke & Ziegler, 2010, p. 169)

#### 1.2.4.6. Relación biomasa/agua

La relación biomasa/agua conocida también como carga sólida es un parámetro importante en el proceso de WT. Cuando la relación biomasa/agua es cercana a cero, significa que la biomasa se encuentra completamente disuelta en el agua, por lo tanto cuando se lleva a cabo la WT solo se obtiene una pequeña cantidad de producto sólido; por lo contario cuando se tiene una relación de biomasa/agua alta se obtiene una cantidad alta de producto sólido. (Funke & Ziegler, 2010, p. 169)

La relación biomasa/agua esta limita por dos aspecto. El primer aspecto que se debe tomar en cuenta es que toda la biomasa debe estar cubierta por el agua. El segundo aspecto tiene que ver con las características constructivas del reactor (volumen y presión máxima admisible), dependiendo de la naturaleza de la biomasa la presión resultante del reactor durante en el proceso de WT aumenta rápidamente lo que puede causar que el reactor

#### colapse. (Funke & Ziegler, 2010, p. 169)

Para maximizar la producción de la fase sólida durante el proceso de WT, la relación biomasa/agua de ser la más alta posible, pero de manera que la mezcla pueda ser fácilmente bombeada o agitada, cuando se requieran estas operaciones. Se recomienda realizar pruebas iniciales con una relación biomasa/agua del 1 a 20 y a medida que se tenga datos de cómo varia la presión total del sistema se puede ir aumentando esta relación hasta obtener la máxima posible. (Funke & Ziegler, 2010, p. 169)

Para finalizar esta apartado, hay que tomar en cuenta que el proceso de WT se llevan a acabo bajos las siguientes condiciones: (Funke & Ziegler, 2010, p. 162)

- La biomasa debe estar completamente cubierta por agua.
- La operación de reactor debe limitarse a condiciones subcríticas del agua.
- La temperatura del reactor debe ser mayor a 100 °C debido a que algunos autores mencionan en sus trabajos que en este primer periodo se producen reacciones, sin embargo, la reacción de hidrólisis comienza aproximadamente a 180 °C.
- Debe existir agua líquida durante el proceso de WT, es decir la presión del reactor debe ser mayor o igual a la presión de vapor de agua a la temperatura de saturación.
- El pH de la mezcla (biomasa/agua) debe ser menor a 7, sin embargo a medida que avanza el proceso de WT el pH disminuye gracias a los compuestos orgánicos solubles de la propia biomasa.
- El tiempo de residencia típico para la WT es de 1 a 72 horas, sin embargo, algunos autores reportan en sus trabajos tiempos menores, esto depende la biomasa que se está tratando.

## 1.2.5. Productos de la torrefacción húmeda

Los productos finales de la WT están presentes en tres fases: sólido, líquido y gaseoso. La fase sólida se conoce como hydrochar o carbón de WT, esta fase representa aproximadamente del 50% al 80% (m/m) del total de productos. En cambio, a la fase líquida se la conoce como agua de reacción o agua de proceso y corresponde entre el 5% y 20% (m/m) del total de productos. Por último, se tiene la fase gaseosa que generalmente corresponde a gases no condensables, en su mayoría CO<sub>2</sub>, y representa del 2% al 5% (m/m) del total de productos. La distribución y composición de los diferentes productos de la WT depende principalmente de las de la biomasa utilizada (contenido de carbono,

humedad, composición) y de las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso de WT (temperatura, tiempo de residencia, tamaño de partícula entre otros). En la Figura 1.5 se muestra una distribución aproximada de los diferentes productos de la WT referidos con base a la biomasa seca. (Funke & Ziegler, 2010, p. 170; Libra, et al., 2011, p. 174)



Figura 1.5. Distribución de los productos de torrefacción húmeda (Fuente: Funke & Ziegler, 2010; Libra, et al., 2011)

# 1.2.5.1. Sólido

La fase sólida es un una aglomeración de diferentes sustancias químicas, también es conocida como hydrochar o carbón de WT. Su estructura química se asemeja al carbón natural en especialmente al carbón de lignito e incluso al carbón sub-bituminoso. Las características y composición de la fase sólida dependen de varios factores, en especial del tipo de biomasa y de las condiciones a las que se produce la WT. (Funke & Ziegler, 2010, p. 170; Libra, et al., 2011, p. 77)

Una vez que termina el proceso de WT, la fase sólida se separa de la líquida fácilmente, esto mediante un proceso de filtración simple. El hydrochar presenta las siguientes características: (Berge, et al., 2011, p. 5699; Funke & Ziegler, 2010, p. 170)

• La masa del hydrochar es menor que la masa inicial de la biomasa seca, esto se

debe principalmente a la reacción de deshidratación que se produce en la WT.

- Posee un contenido de carbón más alto que la biomasa inicial, esto se ve reflejado en las relaciones H/C y O/C y se debe a que en las reacciones de deshidratación y descarboxilación se forma CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y la moléculas de H y O dejan la estructura la biomasa para formar estos compuestos. Cuando se tiene mayor contenido de carbón se tiene un mayor poder calórico.
- Presenta un grado de hidrofobicidad mayor que la biomasa inicial, esto se debe a la eliminación de los grupos hidroxilo y carboxilo durante el proceso de WT.

El hydrochar obtenido por WT tiene diferentes usos, entre los principales se tiene: fuente de energía renovable, secuestrador de carbono, carbón activado, fertilizantes para suelos, entre otros. (Libra, et al., 2011, pp. 84-85)

El hydrochar puede ser utilizado como una fuente de energía renovable gracias a su alto poder calórico y su alta densidad energética respecto a la biomasa inicial. Se puede utilizar el hydrochar como sustituto de los combustibles fósiles en plantas de combustión, centrales combinadas de calor y electricidad, fábricas de cemento y acero, calderos, proceso de gasificación, entre otros. Dentro de este uso se considera que el CO<sub>2</sub> emitido durante la combustión del hydrochar es equilibrado por el CO<sub>2</sub> capturado por la biomasa durante su crecimiento, por lo tanto se considera una fuente de energía neutra en carbono porque no produce nuevo CO<sub>2</sub>. (Kambo & Dutta, 2014, p. 184)

Se puede utilizar el hydrochar, como un elemento secuestrador de carbón, es decir, que captura y almacena a largo plazo el carbono para evitar su liberación a la atmósfera en forma de CO<sub>2</sub>. Las plantas son convertidores de carbón por excelencia ya que toma el CO<sub>2</sub> de la atmósfera para su proceso de fotosíntesis y la transforman en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en presencia de la luz solar, sin embargo, las plantas son un sumidero de carbón a corto plazo ya que la descomposición microbiana de las plantas liberan la cantidad de CO<sub>2</sub> que se unió a la material vegetal durante su tiempo de vida. Para evitar este problema, se trata la biomasa residual de la plantas mediante WT y se obtiene el hydrochar que se considera es altamente estable y puede persistir durante siglos gracias a su estabilidad química y resistencia a la degradación microbiana cuando se entierra en el suelo. Por lo tanto, el carbono que ingresa en el suelo como hydrochar puede actuar como un sumidero de carbón. El resultado de este secuestro de carbono en el suelo es una reducción en los gases de efecto invernadero. (Titirici, Thomas, & Antonietti, 2007b, pp. 787-789)

El hydrochar también puede ser utilizado como carbón activado, esto previo a un tratamiento de activación física o química, generalmente este tipo de carbón activado se utiliza en la purificación de agua. También se pueden obtener otros tipos de materiales absorbentes a partir del hydrochar sin necesidad de un tratamiento de activación que sirven para la eliminación de metales pesados del agua. (Libra, et al., 2011, p. 91)

También el hydrochar se puede utilizar para mejorar la calidad del suelo, ya que es probable que mejore la capacidad de retención de agua y de nutrientes del suelo y de esta manera aumentar el suministro de nutrientes para la planta. Sin embargo, aún no se reportan investigaciones acerca de esta aplicación. (Libra, et al., 2011, pp. 87-89)

El hydrochar también podría ser utilizado para la producción de materiales nanoestructurados de carbón a partir de biomasa seleccionada y con la adición de ciertos compuestos. Las aplicaciones para estos materiales son variadas, se puede utilizar para la producción de catalizadores o de materiales adsorbentes. Además, las partículas de carbón producidas con WT muestran un potencial prometedor en el campo de las pilas de combustible, como almacenamiento de hidrógeno, almacenamiento de energía electroquímica con baterías de ion-litio o supercapacitores. (Libra, et al., 2011, pp. 91-94)

## 1.2.5.2. Líquido

La fase líquida que se obtiene después del proceso de WT, es en su mayoría agua, razón por la cual a esta fase se le conoce también como agua de reacción o agua de proceso. El agua de proceso contiene una alta carga de compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos, tales como: azúcar y sus derivados, ácidos orgánicos, furanos y fenoles. El agua de proceso presenta las siguientes características: (Berge, et al., 2011, pp. 5698-5699; Funke & Ziegler, 2010, p. 170)

- La cantidad de agua de proceso después de la WT es mayor a la cantidad de agua inicial, esto debido a la formación de H<sub>2</sub>O por deshidratación.
- Presenta una alta conductividad debido a la cantidad de sales disueltas en el agua, el tipo de sales disueltas depende de la biomasa que se trata
- Presenta un pH ácido, esto se debe a la presencia de ácidos orgánicos que se producen en la WT y están disueltos en el agua.
- Presenta un alto contenido de Carbón Orgánico Total (TOC, por su siglas en

inglés) esto se debe al carbón disuelto en el agua que no puede permanecer unido a la fase sólida y los compuestos orgánicos formados.

 Presenta una Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBQ) alta por la naturaleza de las sustancias que se encuentra disueltas o en suspensión en el agua.

# 1.2.5.3. Gas

La fase gaseosa corresponde a los gases no condensables, en su mayoría  $CO_2$  que se forma debido al proceso de descarboxilación que se da en la WT, la concentración del  $CO_2$ en la corriente gaseosa varía del 70% al 90% dependiendo del tipo de biomasa que se esté tratando y las condiciones en las que se lleve el proceso de WT. En la corriente gaseosa también existe presencia de CO,  $H_{2,y}CH_4$  en concentraciones bajas. La fase gaseosa aún no ha sido estudiada en su totalidad, por lo que se requiere más investigaciones al respecto. (Berge, et al., 2011, p. 5699; Ramke, Blöhse, Lehmann, & Fettig, 2009, pp. 13-14)

# 1.2.6. Ventajas y desventajas de la torrefacción húmeda

La WT es una nueva tecnología para la obtención de biocombustibles sólidos, que gracias a sus condiciones de operación y proceso presenta las siguientes ventajas sobre otras tecnologías:

- Con la WT se procesa biomasa heterogénea con un alto contenido de humedad (>20 %). El contenido de humedad es una de las principales limitaciones para tener una alta eficiencia energética en los procesos. Con la WT se puede procesar biomasa con un contenido de humedad superior al 50%, como es el estiércol animal, desechos municipales, residuos forestales, algas y aguas residuales. Para utilizar la biomasa con un alto contenido de humedad en procesos térmicos tradicionales (pirólisis, torrefacción seca, combustión, entre otros) ese necesario realizar un secado previo y una clasificación de la biomasa, estas operaciones generan un gasto económico y energético; con la WT estas operaciones se elimina y se tiene un proceso más eficiente desde este punto de vista. (Kan & Strezov, 2015, pp. 156-157)
- La energía que se necesita para el procesamiento de la biomasa en la WT es menor a la que necesitan los procesos térmicos tradiciones. El proceso de WT se da a temperaturas comprendidas entre 180 °C y 250 °C, mientras que procesos como la

torrefacción seca se llevan a cabo entre 250 °C y 300 °C, la pirólisis entre 400 °C y 500 °C, el proceso de gasificación entre 800 °C y 1000 °C. Además, en la mayoría de los casos el producto sólido obtenido mediante WT presenta mayor contenido energético que el producto obtenido por torrefacción seca u otros tratamientos térmicos tradiciones. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, pp. 9-10)

- La WT también presenta ventajas sobre los tratamiento biológicos tradicionales como la fermentación alcohólica, digestión aerobia y anaerobio, los cuales llevan días o meses para transformar la biomasa en un biocombustible, la WT tarda de minutos u horas para obtener el biocombustible, razón por la cual el proceso de WT es menos costoso, no utiliza enzimas o microorganismos especiales, y no consume mucho tiempo para la transformación. Además, debido a que la WT se lleva a cabo a altas temperaturas se pueden eliminar microrganismos patógenos e inactivar otros potenciales contaminantes orgánicos, de manera que se obtienen productos estériles. (Libra, et al., 2011, pp. 79-80)
- Dependiendo de las condiciones que operación del reactor de WT se puede obtener un producto sólido con un alto poder calórico, menor contenido de cenizas, mayor densidad energética, menos hidrofóbico y más homogéneo respecto a la biomasa inicial. (Nhuchhen, Basu, & Acharya, 2014, pp. 9-10)

El proceso de WT presenta las siguientes desventajas respecto a otras tecnologías:

- El producto sólido obtenido por WT debe ser separado mediante filtración de la fase líquida y posteriormente secado para ser utilizado como fuente de energía directa. (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015, pp. 29-32)
- Debido a las altas presiones y temperaturas a las que se lleva a cabo la WT, se necesita equipos especiales de alta presión, por tal razón los costos de los equipos son altos. (Kan & Strezov, 2015, p. 170)

# 1.3. Tipos de tecnologías de torrefacción húmeda

A pesar de que el proceso de WT se conocía desde hace más de un siglo, es en el año 2010 que nuevamente toma protagonismo para dar un valor agregado a la biomasa residual. Empresas en Suiza, Alemania y España comienzan a desarrollar esta tecnología a escala piloto e industrial. A continuación se presenta una revisión general de las principales tecnologías industriales y piloto de WT existentes.

# 1.3.1. AVOLON Industries

AVOLON industries, antes del 2014 conocida como AVA-CO2 Industrie, es la empresa pionera en la implementación de plantas a nivel industrial de carbonización hidrotermal (Torrefacción húmeda). Esta empresa Suiza planifica, implementa y opera plantas de WT ofreciendo de esta manera soluciones para convertir eficientemente la biomasa en una fuente de energía sostenible. (Bussines Wire, 2010)

Esta empresa en octubre del 2010 puso en marcha la primera y la más grande planta de carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés) en Karlsruhe Alemania llamada HTC-0 que tiene una capacidad total de 14,4 m<sup>3</sup> para una capacidad de procesamiento de 8400 toneladas de biocarbón por año. Las condiciones de operación del reactor son: temperatura entre 220°C y 230°C, presión entre 2,2 MPa y 2,6 MPa, el tiempo de residencia es de 5 a 10 horas. El calentamiento se realiza mediante vapor de agua y consume 1,4 toneladas de vapor por lote. La carga de sólidos de la mezcla biomasa/agua está en el rango de 20% a 75% referido sobre materia seca El costo aproximado de esta planta es de 6 a 10 millones de euros. En la Figura 1.6 se muestra una fotografía de la planta instalada. (Bussines Wire, 2010; Kan & Strezov, 2015, p. 166)



Figura 1.6. Fotografía de la planta HTC-0 en Karlsruhe Alemania. De izquierda a derecha: tanque tapón, reactor y tanque de mezcla. (Fuente: EISMA Businessmedia, 2015)

La planta HTC-0, consiste en tres tanques. El primero es el tanque de mezcla, al cual se alimenta la biomasa, se mezcla con el agua y se precalienta la mezcla a 160 °C a una presión de 1 MPa. El segundo es el reactor donde se lleva a cabo la carbonización hidrotérmica a una temperatura de 220°C y presión de 2,2 MPa. El tercero es un tanque tapón donde se enfría la mezcla y se recupera el calor, el cual servirá para calentar la mezcla del siguiente lote. Luego de pasar por los tres tanques, la mezcla se filtra y se prensa para producir un material sólido que es portador de energía, el agua de proceso se bombea a una planta de tratamientos de agua. (Bussines Wire, 2010; Kan & Strezov, 2015, p. 166)

En el año 2012, AVA-CO2 estableció otra planta de escala industrial denominada HTC-1 con una capacidad de aproximadamente 11 000 toneladas de biomasa seca por año, con una eficiencia energética global de más del 70%. (Kan & Strezov, 2015, p. 166)

A pesar de tener éxito con los proyectos ejecutados AVA-CO2 Industrie dio un giro en su negocio en 2014 y paso a llamarse AVOLON Industries, para ofrecer tecnología de procesamiento hidrotermal, mediante la cual se obtiene 5-hydroximetrilfurfural (5-HMF) de forma sostenible, limpia, rápida y a menor costo. Esta tecnología sigue el principio de la torrefacción húmeda, la única variante que se tiene son las condiciones de operación de reactor, las mismas que se adecuan para maximizar el rendimiento en la obtención del 5-HMF. El 5-HMF es gran interés ya tiene aplicaciones en las industrias química, farmacéutica y de alimentos. (AVOLON INDUSTRIES, 2017)

#### 1.3.2. SunCoal Industries

SunCoal Industries es una empresa Alemana fundada en 2007, es pionera en el campo de la carbonización hidrotérmica (HTC) con su tecnología patentada denominada CarboREN®. SunCoal Industries posee una planta piloto de HTC con la tecnología CarbonREN® y un departamento de desarrollo e ingeniería en Ludwigsfelde Berlín. Desde 2013, SunCoal trabaja con una tecnología CarboREN® adaptada para producir carbones de alta calidad. (SunCoal Industries, 2017a)

La tecnología patentada CarboREN® de SunCoal Industries se basa en los principios de la carbonización hidrotérmica. La planta piloto de HCT es capaz de procesar: hierba, hojas, astillas de madera, bagazo, residuos de frutas, entre otros. El proceso CarboREN® utiliza biomasa húmeda con un contenido de humedad de hasta el 80% y con bajo poder calórico para convertirla en biocarbón, el cual tiene características similares al carbón natural. El proceso requiere solamente una cantidad mínima energía para la conversión, aproximadamente se requiere de un 7% de la energía del biocarbón producido. En la Figura 1.7 se muestra un diagrama general de la planta piloto de SunCoal Industries instalada en Ludwigsfelde Berlín. (SunCoal, 2017b)



Figura 1.7. Esquema general de la planta piloto de HTC de SunCoal Industries. (Fuente: Frantz, 2012)

El proceso CarboREN® comienza con la recepción y almacenamiento de la biomasa, esta operación se hace en función de la composición de la biomasa, esto para facilitar la carga automática que se realiza en horas de la noche o fines de semana. Luego, se tritura la biomasa hasta un tamaño menor a 60 mm y se tamiza para eliminar impurezas tales como arena, piedras, metal o plástico. Los residuos acumulados en el tamiz pueden ser procesados posteriormente o eliminados. A continuación, la biomasa se mezcla con vapor de baja presión y agua líquida reciclada del proceso anterior con el fin de aumentar la temperatura y la presión. Luego, se sigue mezclando la biomasa con vapor de alta presión para conseguir las condiciones de reacción de 200 °C y 2 MPa. Una vez alcanzada las condiciones de reacción. La mezcla de biomasa/agua/vapor de agua entra por la parte superior del reactor mientras que la mezcla de biocarbón/agua se retira del fondo del reactor, en fondo de reactor se recoge las partículas de biocarbón de gran densidad. La mezcla de partículas altamente convertidas -del agua de recirculación- con la biomasa no

convertida (biomasa de alimentación) se minimiza mediante una combinación de agitación y tiempos de residencia más largos comprendidos entre 6 y 12 horas. Luego, la mezcla biocarbón/agua se despresuriza hasta condiciones ambientales, se enfría y se deshidrata mecánicamente, el biocarbón llega a una humedad del 40% al 50%. El vapor y líquido resultado de las operaciones anteriores se recicla para ser utilizado en procesos posteriores. A continuación de esto se puede añadir a la línea de producción equipos para el secado térmico del biocarbón para reducir la humedad hasta un 5% y luego producir pellets, esto depende de la necesidad del cliente. El proceso CarboREN® finaliza con el almacenamiento y el transporte del producto terminado. (SunCoal, 2017b)

La planta de CarboREN® tiene una capacidad de procesamiento de 375000 toneladas de biomasa cruda por año para una producción aproximada de 150000 toneladas de biocarbón al año. El reactor principal es continuo y trabaja a una temperatura de 200 °C con una presión de 2 MPa, el tiempo de residencia es de 6 a 12 horas. La carga de sólidos de la mezcla biomasa/agua está en el rango de 20% a 75% referido sobre materia seca. El costo estimado de la planta es de 3 millones de euros. (SunCoal, 2017b)

#### 1.3.3. TerraNova Energy

TerraNova Energy es una empresa Alemana, que utiliza la HTC para el tratamiento de los lodos residuales que se obtienen en depuradores de aguas municipales. TerraNova Energy ha patentado su tecnología TerraNova® Ultra para el tratamiento de lodos residuales. Con esta tecnología los lodos residuales son carbonizados en atmosfera inerte a 200 °C y bajo una presión de 2 a 3,5 MPa durante 2 horas, mediante este proceso se obtiene un biocarbón similar al carbón de lignito. (TerraNova Energy GmbH, 2017)

El biocarbón obtenido, a diferencia de los lodos residuales, posee una cantidad mínima de agua y gracias a su alto contenido energético, se puede quemar para generar energía en centrales eléctricas de carbón de lignito. También, como producto de la HTC se obtiene agua que básicamente es el agua extraída de los lodos residuales. Esta agua posee bajo contenido de contaminantes y microorganismos; y es muy rica en nutrientes, ya que contiene una gran cantidad de fósforo que proviene de los desechos que se están tratando. Con la tecnología TerraNova® Ultra, además de obtener el biocarbón, el fósforo contenido en el agua se recupera como parte del proceso y puede utilizarse como fertilizante orgánico. Se ha demostrado que este fertilizante obtenido mediante HTC es similar a los fertilizantes comerciales. (TerraNova Energy GmbH, 2017)

El sistema TerraNova® Ultra cuentan con una recuperación de calor altamente eficiente, minimizando el consumo de calor del proceso de HTC. La operación de estas plantas son continuas no presenta caídas de presión ni de temperatura y proporciona una máxima fiabilidad. (TerraNova Energy GmbH, 2017)

El proceso de HTC con la tecnología TerraNova® Ultra empieza con la recepción de los lodos residuales cuyo contenido de sólidos es de 5 a 30%. Luego, los lodos residuales son transportados (1) mediante una bomba de lodos de alta presión hacia el ingreso de un intercambiador de calor (2). En el intercambiador de calor los lodos residuales son precalentados y posteriormente enviados al reactor (3) donde los lodos residuales se carbonizan bajo las siguientes condiciones: temperatura de alrededor de 200 °C por 3 horas con la adición de un catalizador. El reactor es calentado externamente mediante aceite térmico. Luego, que el proceso se ha completado, la suspensión de biocarbón resultante se enfría en un intercambiador de calor (4), el calor extraído en esta operación es devuelto al intercambiador de calor (2) que está a la entrada al reactor mediante un circuito separado de aceite térmico. Posteriormente, la suspensión pasa a la unidad de deshidratación (5), donde se deshidrata el material hasta alcanzar un contenido de sólidos comprendido entre 65 y 70%. Luego, la suspensión pasa al proceso de ultra deshidratado (6) donde el volumen de la suspensión se reduce hasta 1/3 respecto a su volumen original. Finalmente, el agua resultante de la etapa de deshidratación (7) se utiliza directamente como fertilizante o mediante un proceso adicional se puede recuperar el fósforo y nitrógeno contenido en el agua. También el agua se puede utilizar en los biodigestores debido a que el contenido de carbón de esta agua es fácilmente biodegradable y puede aumentar el rendimiento del biogás de la digestión de los lodos residuales en un 10%. En la Figura 1.8 se muestra un diagrama resumido de del proceso TerraNova® Ultra. (TerraNova Energy GmbH, 2017)



Figura 1.8. Diagrama para la obtención de biocarbón con la tecnología TerraNova® Ultra. (Fuente: TerraNova Energy GmbH, 2017)

TerraNova Energy opera una planta de demostración en Kaiserlautern, Alemania desde el 2010. Esta planta utiliza la tecnología TerraNova® Ultra y están diseñadas de forma compacta para permitir una instalación sencilla, localizada y descentralizada. La planta está diseñada por módulos. La capacidad de cada módulo es de aproximadamente 1200 toneladas de biomasa cruda al año, pero pueden ser ampliado para manejar hasta 12 00 toneladas por año. El reactor principal es continuo y trabaja a una temperatura de 200°C con una presión de 2 a 3,5 MPa, el tiempo de residencia es aproximadamente 4 horas. El costo estimado es de 5 a 6 millones de euros. (TerraNova Energy GmbH, 2017)

#### 1.3.4. Ingelia S.L.

Ingelia S.L es una empresa española que ha desarrollado una tecnología para la obtención de biocarbón mediante HTC a partir de residuos de jardinería y poda. Ingelia S.L. opera un prototipo de la planta de HTC a escala industrial desde 2010 y fue la primera empresa en operar un reactor continuo a escala industrial. Las plantas de HTC Ingelia S.L son modulares y su capacidad de procesamiento puede ser adaptar a las necesidades del cliente, la capacidad mínima de procesamiento es de 6000 toneladas por año de biomasa cruda. El reactor utilizado por Ingelia S.L. es un reactor de flujo invertido y para el cual se ha desarrollado un sistema de control de presión y temperatura exclusivo, que básicamente sirve para regular las características de los productos gaseosos y líquidos dentro del reactor para facilitar su uso en precalentamiento. Las plantas de HTC de Ingelia S.L. son totalmente automatizadas y pueden ser monitorizadas y operadas remotamente con el sistema de telecontrol. (Ingelia, 2017)

El proceso de HTC comienza con la recepción de materia prima en unas piscinas. Luego, la biomasa pasa una etapa de trituración con el fin de homogeneizar el tamaño de la biomasa. Posteriormente, la biomasa pasa a otra piscina donde se mezcla con agua para luego ser transportado al reactor mediante un sistema presurizado. En el reactor se produce la carbonización bajo las siguientes condiciones: temperatura entre 180 °C y 220 °C con una presión entre 1,7 y 2,4 MPa, un tiempo de residencia de 4 a 8 horas y en presencia de un catalizador, el catalizador utilizado depende del tipo de biomasa que se vaya a procesar. Finalmente, la suspensión de biocarbón se recoge en el fondo del reactor y se filtra o se centrifuga para separar el biocarbón del agua. El calentamiento del reactor se realiza con vapor de agua el mismo que es generado utilizado el mismo biocarbón que se obtiene del proceso de HTC. A este proceso se puede añadir una línea para el secado térmico del biocarbón y para de producción de pellets o briquetas según la necesidad del

35

cliente. El agua que resulta del proceso es transportada a una planta de tratamiento de aguas. En la Figura 1.9 se muestra un diagrama general de la planta de HTC de Ingelia S.L. (Kan & Strezov, 2015, p. 166; Veermer Spain, 2011)



**Figura 1.9.** Diagrama general de la planta de HTC de Ingelia S.L. (Fuente: Veermer Spain, 2011)

# 1.3.5. Retos y obstáculos para aplicar la tecnología de torrefacción húmeda

Aunque en los últimos años se ha avanzado rápidamente en el estudio de la torrefacción húmeda, esta tecnología aún permanece en la fase de investigación y desarrollo en plantas piloto y aún no se ha comercializado masivamente. A continuación se describen los retos y obstáculos para aplicar esta tecnología

## 1.3.5.1. Diseños de reactores

Debido a que la WT se lleva a cabo a condiciones de presión y temperatura altas, se necesita que la estructura, el material y los componentes del reactor resistan estas condiciones. En la actualidad ya existen materiales y componentes que pueden trabajar bajo estas condiciones, sin embargo, el costo de estos sistemas son aún una limitante para la comercialización masiva de estas plantas. Para poner en marcha una planta de WT se necesita de una inversión inicial alta. Por otro lado, un obstáculo importante en el diseño y estructura del reactor está asociado a la seguridad que este debe tener por las condiciones a las cuales trabaja. En condiciones subcríticas el agua disuelve algunas sales y metales

que están presentes en la biomasa, estas sales disueltas en agua pueden precipitar o reaccionar con el material que compone el reactor y puede ocurrir el fenómeno de corrosión. Para disminuir este fenómeno de corrosión se utilizan aleaciones de níquel, como el Inconel 625 y Hasteloy C-276 que son materiales que presentan una buena resistencia a la corrosión y mecánica pero son costosos. (Kan & Strezov, 2015, pp. 170-171)

#### 1.3.5.2. Alimentación de la suspensión de biomasa al reactor

La alimentación de la suspensión de biomasa al reactor puede causar obstrucciones o bloqueos en el sistema de transporte. En las plantas piloto que se han construido de WT, se utilizan suspensiones de biomasa cuyo contenido de sólidos, generalmente, está comprendido entre el 15% y 20% para que el proyecto sea económicamente viable debido a que el transporte de suspensiones con bajo contenido de sólidos requieren un consumo de energía mayor, la pérdida de calor en el sistema es más alto y la inversión de capital se incrementa. También hay que tomar en cuenta que una suspensión con un alto contenido de sólidos puede causar problemas en la alimentación, principalmente obstrucciones en el sistema de transporte que llevan a paros no programados de la planta o a mantenimientos recurrentes del sistema de transporte. (Kan & Strezov, 2015, pp. 170-171)

#### 1.3.5.3. Precipitación de sal en el reactor

Debido a la naturaleza de la biomasa las aplicaciones industriales de WT es muy compleja, ya que la biomasa está constituida por una variedad de compuestos, donde se incluye impurezas como sales inorgánicas o estas sales se forman por las reacciones que se dan en el proceso de WT. La solubilidad de las sales inorgánicas en agua en condiciones subcríticas es muy baja debido a la baja densidad que presenta el agua, esto provoca que las sales precipiten en las paredes del reactor provocando obstrucciones o taponamientos de los componentes del reactor, incluso estas sales pueden provocar la corrosión del reactor. Para solucionar este problema se han propuestos algunas soluciones que aún están siendo evaluadas a nivel piloto. Entre estas propuestas se tiene: la inclusión de partes móviles en el reactor para que sobre esta superficie se depositen las sales, otra alternativa es el aumento de presión para aumentar la solubilidad de las sales, sin embargo, esta alternativa también influencia en el diseño del reactor ya que al aumentar la presión se requiere nuevas estructuras y materiales. Por último, otra alternativa es el diseño de otro tipo de reactores como es el reactor de flujo inverso. (Kan & Strezov, 2015, pp. 170-171)

# 2. PARTE EXPERIMENTAL

# 2.1. Materiales

# 2.1.1. Materiales

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los siguientes materiales:

- Crisoles de porcelana de 0,022 m de profundidad y 0,044 m de diámetro.
- Tela filtrante de 25 µm.
- Desecador.

# 2.1.2. Reactivos

- Oxígeno, 99,5% de pureza, LINDE.
- Nitrógeno, 95% de pureza, LINDE.
- Ácido Benzoico, >99% de pureza, FISHER SCIENTIFIC.

# 2.1.3. Equipos

- Bomba calorimétrica adiabática GALLENKAMP, Reino Unido.
- Estufa BLUE M modelo OV-500C-2, 38 °C a 500 °C, 5 °C, Illinois.
- Balanza electrónica FIDELITY MEASUREMENT, modelo FM 18 III, 1 000 kg, 0,1 kg, Taiwán.
- Balanza analítica ADAM PW 124, 120g, 0,0001 g, EEUU.
- Mufla LINDBERG, modelo 51442, 100 °C a 1200°C, 1 °C, EEUU.
- Cutter RAMON, modelo AK-Ramon A-20, España.
- Reactor de alta presión, fabricación nacional.
- Cámara climatizada, fabricación nacional.
- Prensa hidráulica, fabricación nacional.

# 2.2. Caracterización energética de la cáscara de la mazorca del cacao

# 2.2.1. Preparación de las muestras de las cascarás de la mazorca de cacao

Las cáscaras de la mazorca de cacao (CC) que se utilizaron en el presente trabajo fueron recolectadas en la zona cacaotera de Valle Hermoso, que se localiza en el centro norte de Ecuador en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, en cuya superficie se cultiva la variedad de cacao fino de aroma y CCN-51. Las pruebas experimentales se realizaron con la variedad fino de aroma.

Las CC se recolectaron después de la cosecha del grano y luego fueron llevadas hasta la Planta Piloto de la EPN donde se realizó la reducción de tamaño. La reducción de tamaño y la preparación de las muestras de la CC, se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la normativa BS EN 14780:2011. Para la reducción de tamaño se utilizó un cutter con un tiempo de proceso de 5 minutos. Las muestras preparadas se almacenaron en congelación a -13°C hasta su posterior procesamiento. (British Standards Institution, BS EN 14780:2011: Solid biofuels. Sample preparation, 2011)

# 2.2.2. Análisis granulométrico y determinación del tamaño de partícula (d80)

Una vez que redujo de tamaño y se prepararon las muestras se realizó el análisis del tamaño de partícula por el método de tamizado. Los tamices que se utilizaron para este análisis fueron: No 18, No 20, No 30, No 50, No 60, No 100 y No 270.

Para la determinación del d80 se siguió el siguiente procedimiento:

- Se secó 3 kg de CC húmeda por 24 h a una temperatura de 105±2 °C y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente.
- Se preparó el juego de tamices y se pesó 400 g de CC seca en el tamiz de mayor abertura.
- Se colocó el juego de tamices en el agitador mecánico a una velocidad de 150 rpm y se esperó por 30 minutos.
- Se retiró y se pesó el material retenido en cada malla.
- Se determinó el porcentaje retenido parcial y el porcentaje retenido acumulado en

cada tamiz para realizar la curva granulométrica y determinar el d80.

#### 2.2.3. Análisis proximal

El análisis proximal se realizó en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, y consistió en ejecutar los ensayos que se detallan a continuación:

#### 2.2.3.1. Determinación del contenido de humedad

La determinación del contenido de humedad se realizó con base al método de ensayo BS EN 14774-3:2009. El ensayo consistió en pesar un crisol vacío y limpio (m<sub>1</sub>), luego pesar aproximadamente 1 g de muestra en el crisol, después se llevó el crisol a un horno a 105±2 °C por una hora. Transcurrido este tiempo se enfrió el crisol hasta temperatura ambiente en un desecador y se pesó (m<sub>3</sub>), este procedimiento se repitió hasta tener una masa constante (variación de masa menor o igual a 1 mg). Todos los ensayos se realizaron por triplicado. El contenido de humedad en base húmeda (H<sub>bha</sub>) expresado como porcentaje se calculó siguiendo la Ecuación 2.1. (British Standards Institution, BS EN 14774-3:2009: Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method. Moisture in general analysis sample, 2009)

 $H_{bha} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$ Ecuación 2.1

Para el cálculo de la humedad en base seca (H<sub>bsa</sub>), se utiliza la Ecuación 2.2

$$H_{bsa} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_3 - m_1)} \times 100$$
  
Ecuación 2.2

Donde:

m1: es la masa en gramos del crisol vacío.

m<sub>2</sub>: es la masa en gramos del crisol y la muestra antes del secado.

m<sub>3</sub>: es la masa en gramos del crisol y la muestra después del secado.

#### 2.2.3.2. Determinación del contenido de material volátil

La determinación del contenido de material volátil se realizó con base al método de ensayo BS EN 15148: 2009. El ensayo consistió en secar el crisol con la tapa en una mufla a 900±10°C por 240 segundos, luego se enfrió el crisol hasta temperatura ambiente en un desecador sin material desecante y se pesó el crisol vacío y seco (m<sub>1</sub>), después se transfirió al crisol aproximadamente 1 g de muestra se tapó el crisol (m<sub>2</sub>) y se llevó a la mufla a 900±10°C por 240±5 segundos. Transcurrido este tiempo se enfrió hasta temperatura ambiente el crisol en un desecador sin material desecante y se pesó (m<sub>3</sub>). Todos los ensayos se realizaron por triplicado. El contenido de material volátil (MV) expresado como porcentaje de masa en base seca se calculó siguiendo la Ecuación 2.3. (British Standards Institution, BS EN 15148:2009: Solid biofuels. Determination of the content of volatile matter, 2009)

$$MV_{bs} = \left[\frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 - H_{bha}\right] \times \left(\frac{100}{100 - H_{bha}}\right)$$
  
Ecuación 2.3

Donde:

m<sub>1</sub>: es la masa en gramos del crisol vacío + la tapa.

m<sub>2</sub>: es la masa en gramos del crisol + tapa y la muestra antes del secado.

m<sub>3</sub>: es la masa en gramos del crisol + tapa y la muestra después del secado.

H<sub>bha</sub>: es la humedad de la muestra determinada con base al método de ensayo BS EN 14774-3.

#### 2.2.3.3. Determinación del contenido de cenizas

La determinación del contenido de cenizas se realizó con base al método de ensayo BS EN 14775:2009. El ensayo consistió en secar el crisol con la tapa en una mufla a 550±10°C por 60 minutos, luego se enfrió el crisol hasta temperatura ambiente en un desecador sin material desecante y se pesó el crisol vacío y seco (m<sub>1</sub>), después se transfirió al crisol aproximadamente 1 g de muestra (m<sub>2</sub>) y se colocó el crisol en la mufla fría. La primera fase se incrementó la temperatura de forma uniforme hasta 250°C, durante un periodo de 30 a 50 minutos. Se mantuvo esta temperatura por 60 minutos para permitir la liberación de productos volátiles antes de la ignición. Posteriormente se elevó la temperatura a 550±10°C en un periodo de 30 minutos. Se mantuvo a 550±10°C por lo menos 2 horas. Transcurrido este tiempo se enfrió hasta temperatura ambiente el crisol en un desecador sin material desecante y se pesó (m<sub>3</sub>), este procedimiento se repitió hasta tener una masa constante (variación de masa menor o igual a 0,5 mg). Todos los ensayos se realizaron por triplicado. El contenido de cenizas (CZ<sub>bs</sub>) expresado como porcentaje de masa en base seca se calculó siguiendo la Ecuación 2.4. (British Standards Institution, BS EN 14775:2009: Solid biofuels. Determination of ash content, 2009)

$$CZ_{bs} = \left[\frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100\right] \times \left(\frac{100}{100 - H_{bha}}\right)$$

Ecuación 2.4

Donde:

m<sub>1</sub>: es la masa en gramos del crisol vacío y limpio.
m<sub>2</sub>: es la masa en gramos del crisol y la muestra antes del ensayo.
m<sub>3</sub>: es la masa en gramos del crisol y la muestra después del ensayo.
H<sub>bha</sub>: es la humedad de la muestra determinada por el método de ensayo BS EN 14774-3.

## 2.2.3.4. Determinación del contenido de carbón fijo

El contenido carbono fijo se determinó según la ASTM D 3172:13. El contenido de carbono fijo es un valor calculado y es el resultado de la suma del porcentaje de humedad, ceniza y materia volátil restados de 100%, que representa el total de la materia. Todos los porcentajes deben estar en la misma base de referencia. El contenido de carbón fijo (FC<sub>bs</sub>) expresado como porcentaje de masa en base seca se calculó siguiendo la Ecuación 2.5. (American Society for Testing And Materials, 2013)

$$FC_{bs}=100-(H_{bsa}+MV_{bs}+A_{bs})$$
  
Ecuación 2.5

Donde:

H<sub>bsa</sub>: es el porcentaje de humedad de la muestra en base seca.
MV<sub>bs</sub>: es el porcentaje de material volátil de la muestra en base seca.
A<sub>bs</sub>: es el porcentaje de cenizas de la muestra en base seca.

#### 2.2.4. Análisis elemental

El análisis elemental consistió en calcular el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H) y oxigeno (O). Para la biomasa se utilizaron las correlaciones descritas por Shen, Zhu, Liu, Zhang y Tan (2010):

C=0,635FC+0,460VM-0,095CZ Ecuación 2.6

H=0,059FC+0,060VM+0,010CZ Ecuación 2.7

O=0,340FC+0,469VM-0,023CZ Ecuación 2.8

Para el biocombustible se utilizaron las correlaciones descritas por Nhuchhen (1999)

 $C = \frac{PCS}{71000} - \frac{MV}{462} + 0,434$ Ecuación 2.9

 $H = \frac{PCS}{607000} - \frac{MV}{1450} - 0,0286$ Ecuación 2.10

#### 2.2.5. Determinación del poder calórico superior

La determinación de Poder Calórico Superior (PCS) se realizó en el laboratorio de Conversión de Energía de la Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE). El procedimiento seguido se detalla a continuación:

- Pesar aproximadamente 1 gramo de la muestra a analizar.
- Preparar con esta muestra una pastilla en la prensa del equipo.
- Colocar pastilla en el porta muestras de la bomba calorimétrica. La muestra debe estar en contacto con un hilo de algodón y a su vez el hilo de algodón debe estar unido al cable de ignición.

- Cerrar el circuito de resistencia, mediante la unión de los dos terminales de los termistores que se encuentra en la tapa de la bomba de combustión.
- Colocar una gota de agua en la bomba de combustión.
- Colocar la cápsula de acero en la bomba de combustión y cerrar herméticamente
- Inyectar 21 bares de oxígeno a la bomba de combustión durante 1 minuto.
- Colocar la bomba de combustión en el balde de acero inoxidable que previamente debe estar con agua destilada. La bomba de combustión debe estar cubierta totalmente por el agua.
- Introducir el balde de acero inoxidable dentro de la camisa adiabática del calorímetro que previamente está llena con una solución de bicarbonato al 5%.
- Llenar con agua destilada el espacio que queda entre el balde de acero inoxidable y la camisa adiabática del calorímetro.
- Colocar los termómetros en la bomba calorimétrica. El primer termómetro se coloca en la camisa adiabática mientras que el segundo termómetro se coloca en el balde de acero inoxidable.
- Encender la bomba calorimétrica y esperar que los elementos de la bomba calorimétrica lleguen al equilibrio térmico, es decir que los dos termómetros marquen la misma temperatura, aproximadamente 21°C.
- Cerrar el circuito de la bomba calorimétrica para que se lleve a cabo la reacción de combustión dentro del equipo.
- Tomar los datos de temperatura de termómetro que se encuentra dentro del balde de acero inoxidable cada minuto. Anotar la temperatura inicial y temperatura máxima del proceso.
- Apagar el equipo, retirar los termómetros y remover la bomba de combustión de la del balde de acero inoxidable.
- Abrir la válvula de la bomba de combustión para liberar los gases de combustión
- Verificar que el porta muestras no tenga material sin combustionar, caso contrario se debe repetir la prueba.

Antes de realizar la determinación del poder calórico superior de las muestras se procedió a determinar la constante adiabática del equipo para lo cual se siguió el procedimiento antes descrito con la diferencia que se utiliza una pastilla de ácido benzoico certificado y la constante se halla con la siguiente expresión: (British Standards Institution, BS EN 14918:2009: Solid biofuels - Determination of calorific value, 2009)

$$\varepsilon = \frac{m_{ab} \times Q_{ab} + Q_a + Q_h + Q_N + Q_S}{\theta}$$
  
Ecuación 2.11

Donde:

m<sub>ab</sub>; es la masa del ácido benzoico, [g].

Q<sub>ab</sub>: es la capacidad calórica del ácido benzoico a volumen constante del certificado, [J/g].

Q<sub>a</sub>: es la contribución de la combustión de alambre ignición, [J].

Q<sub>h</sub>: es la contribución de la combustión del hilo, [J].

Q<sub>n</sub>: es la contribución de la formación del ácido nítrico, [J].

Q<sub>s</sub>: es la contribución de la formación del ácido sulfúrico, [J].

θ: es el incremento de temperatura [°C].

Una vez determinada la constante adiabática del equipo, el PCS de las muestras se halla con la siguiente expresión: (British Standards Institution, BS EN 14918:2009: Solid biofuels - Determination of calorific value, 2009)

PCS=
$$\frac{\theta \times \epsilon - m_2 \times q_w - Q_a - Q_h - Q_N - Q_S}{m_m}$$
Ecuación 2.12

Donde:

θ: es el incremento de temperatura, [°C].

ε: es la constante adiabática del equipo, [J/°C].

m<sub>2</sub>: es la masa adicionada del auxiliar de combustión, [g].

qw: es la capacidad calórica del auxiliar de combustión a volumen constante, [J/g].

m<sub>m</sub>; es la masa de la muestra, [g].

En este trabajo se despreciaron las contribuciones calóricas por la formación de ácido nítrico y sulfúrico. Un ejemplo de cálculo del PCS se muestra en el ANEXO I.

#### 2.2.6. Determinación del contenido de la fibra vegetal

La determinación del contenido de fibra vegetal se realizó mediante el método de Van Soest, el mismo que consiste en determinar la fibra detergente neutra (FDN.), fibra detergente ácida (FDA.) y lignina detergente neutra (LDN.) de acuerdo a los métodos descritos en MO-LSAIA-02.01, MO-LSAIA-02.02, MO-LSAIA-02.03, respectivamente. Para realizar esta determinación se envió muestras al Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). La muestra que se envió fue secada por 24 horas a 105±2°C. A continuación se describe de forma general el procedimiento del esquema Van Soest.

Para determinar la FDN, se hierve una muestra seca de CC en una solución de sulfato laurico sódico por 1 hora. Esta solución extrae lípidos, azúcares, ácidos orgánicos, proteína cruda, nitrógeno no proteico, pectina y algo de sílica y taninos, el material que no es disuelto por esta solución constituye lo que se llama FND.

Para determinar la FDA se hierve una muestra seca de CC en una solución de bromida de cetil trimetrilamonio en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 1 hora. Los componentes solubles en esta solución son la hemicelulosa y proteínas. El material que no disuelve esta solución está constituido por celulosa, lignina, cutina, sílica y pectinas. A esta fracción no disuelta es conocida por FDA.

Para determinar la lignina detergente neutra se trata a la FDA con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72%, la misma que disuelve la lignina y cutina; a la vez este residuo obtenido es tratado con permanganato de potasio el mismo que disuelve la cutina presente y por diferencia se logra estimar el valor de la lignina de la CC.

#### 2.2.7. Evaluación de la naturaleza hidrofóbica del biocombustible

Para la evaluación de la naturaleza hidrofóbica del biocombustibles se utilizó la metodología empleada por Kambo y Dutta (2014) en su estudio, la misma que consistió en someter al biocombustible obtenido después de la torrefacción húmeda a condiciones controladas de temperatura y humedad. La hidrofobicidad del biocombustible se determina a través de la humedad de equilibrio. Entre mayor es la humedad de equilibrio menor es su naturaleza hidrofóbica.

Para llevar a cabo esta evaluación se pesó 2 gramos de biocombustible y se la llevó a una cámara de condiciones controladas cuya temperatura fue 23±2 °C y 50±2% de humedad relativa por 24 horas. Transcurrido este tiempo se retiró la muestra de la cámara se pesó y luego se secó en un horno a una temperatura de 103±2 °C por 16 h. Se retiró la muestra del horno y se pesó. La diferencia de peso antes y después del secado de la muestra fue expresada como porcentaje de humedad absorbida o contenido de humedad de equilibrio

(H<sub>eq</sub>), que se calcula con la siguiente ecuación:

$$H_{eq} = \frac{m_{h} - m_{s}}{m_{s}}$$
  
Ecuación 2.13

Dónde:

m<sub>h</sub>: es la masa en gramos de la muestra en equilibrio con la temperatura y humedad del ambiente

ms: es la masa en gramos de muestra después del secado

# 2.3. Estudio del efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre las propiedades del biocombustible sólido

# 2.3.1. Obtención del biocombustible por torrefacción húmeda

El procedimiento que se siguió para obtener el biocombustible por torrefacción húmeda fue el siguiente:

- Se mezcló la CC húmeda con agua destilada, se agitó para formar una pasta uniforme.
- La pasta obtenida se trasvasó al reactor.
- Se cerró el reactor y se procedió a inyectar nitrógeno por 1 minuto para que la reacción se lleve a cabo en una atmósfera inerte.
- Para asegurar la homogeneidad de la mezcla y eliminar los llamados "puntos muertos" y "puntos calientes" de reacción se hizo girar el reactor a 4 rpm.
- Se inició el calentamiento. Una vez que se alcanzó la temperatura del tratamiento, se inició el cronómetro para contabilizar el tiempo de reacción de cada ensayo.
- Transcurrido el tiempo de reacción se procedió a enfriar el reactor a temperatura ambiente.
- Se vació el contenido del reactor en un recipiente y se separó la fase líquida (agua de proceso) de la fase sólida (hydrochar), por filtración mediante una prensa hidráulica utilizando tela filtrante de 25µm.

 La fase sólida (hydrochar) se secó a 103±2°C por 24 horas y se almacenó en refrigeración para su posterior análisis.

La Figura 2.1 muestra un diagrama de bloques del proceso de obtención del biocombustibles por torrefacción húmeda.





## 2.3.2. Diseño experimental

Para el estudio del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre las propiedades del biocombustible sólido obtenido por torrefacción húmeda a partir de las CC se realizó un diseño experimental central compuesto rotable. Las variables del proceso fueron temperatura (nivel bajo 200°C y nivel alto 260°C) y tiempo de residencia (nivel bajo 15

minutos y nivel alto 45 minutos). El diseño experimental central rotable se conformó con una parte factorial constituida por 4 tratamientos, los que componen todas las combinaciones posibles de los niveles (bajo y alto) de las variables temperatura y tiempo de residencia. La parte central, constituida por un tratamiento conformado por el punto medio entre el nivel bajo y alto de cada variable del proceso, y una parte axial constituida por 4 tratamientos axiales alejados a una distancia codificada de  $\pm 1,414$  de la parte central del diseño, los cuales le confirieron la característica de rotabilidad al mismo.

En Tabla 2.1 se muestra la relación entre las variables codificadas y naturales para cada uno de los tratamientos del diseño experimental propuesto. El punto central (0,0) se repitió 3 veces para verificar la receptibilidad de los ensayos. (Montgomery, 2003, p. 441)

TRATAMIENTO	VARIABLE CODIFICADA		VARIABLE NATURAL	
	TEMPERATURA	TIEMPO	TEMPERATURA [°C]	TIEMPO [MINUTOS]
1	-1	-1	200	15
2	-1	1	200	45
3	1	-1	260	15
4	1	1	260	45
5	0	0	230	30
6	1,414	0	272	30
7	-1,414	0	188	30
8	0	1,414	230	51
9	0	-1,414	230	9

**Tabla 2.1.** Valores de las variables codificados y naturales correspondientes a los diferentes niveles de temperatura y tiempo de residencia.

(Fuente: Propia)

Las variables de salida del diseño experimental antes descrito fueron rendimiento másico ( $\eta_{másico}$ ) y rendimiento energético ( $\eta_{energético}$ ) que se expresan a través de las siguientes ecuaciones: (Bach, Tran, & Skreiberg, 2016, p. 77)

$$\eta_{másico} = \frac{m_{hydrochar}}{m_{CC}} \times 100$$
  
Ecuación 2.14

 $\eta_{energético} = D_{energética} \times \eta_{másico}$ Ecuación 2.15

Donde:

m<sub>hydrochar</sub>: es la masa en gramos, en base seca, de la fase sólida (hydrochar) obtenida después de la torrefacción húmeda.

 $m_{CC}$ : es la masa en gramos, en base seca, de la cáscara de la mazorca de cacao (CC) que se alimenta al reactor.

 $D_{energética}$ : es la densidad energética que se obtiene después del proceso.  $\eta_{másico}$ : es el rendimiento másico del proceso.

La densidad energética (D<sub>energetica</sub>) se calcula con la siguiente ecuación:

 $D_{energética} = \frac{PCS_{hydrochar}}{PCS_{cc}}$ Ecuación 2.16

Donde:

PCS<sub>hydrochar</sub>: es el poder calórico superior en KJ/kg de la fase sólida (hydrochar). PCS<sub>CC</sub>: es el poder calórico superior en KJ/kg de la cáscara de la mazorca de cacao.

También fueron variables de salida el PCS, contenido de materia volátil, cenizas y carbón fijo que se determinaron según los métodos de ensayo BS EN 14918:2009,BS EN 15148:2008, BS EN 14775:2009 y ASTM D 3172:13, respectivamente. Los procedimientos de estos métodos de ensayo se detallan el apartado 2.2.3.

Con los datos obtenidos de diseño experimental se realizó un análisis de superficie de respuesta para establecer las relaciones entre los factores del proceso de torrefacción húmeda (temperatura y tiempo de residencia) y las propiedades del biocombustible (rendimiento energético y másico, poder calórico, contenido de material volátil, cenizas, carbón fijo y naturaleza hidrofilíca). Con este análisis se determinó las condiciones óptimas de operación para obtener un biocombustible de alta calidad, es decir, las condiciones a las cuales se obtiene el mayor rendimiento energético, menor cantidad de cenizas y menor naturaleza hidrofóbica. También se determinó las condiciones para obtener un biocombustible de baja calidad. (Martínez, Villamizar, & Ortíz, 2015, pp. 337-338; Kambo & Dutta, 2014, pp. 189-190)

Adicional, se realizó el cálculo de la composición elemental del biocombustible sólido obtenido bajo estas condicione condiciones, utilizando las correlaciones descrita por Nhuchhen (1999).

# 2.4. Estudio del efecto de la recirculación del agua sobre las propiedades del biocombustible sólido

Para el estudio del efecto de la recirculación del agua sobre las propiedades del biocombustible sólido se utilizaron las óptimas y peores condiciones de operación (temperatura y tiempo de residencia) que se obtuvieron en el análisis propuesto en el apartado 2.3.2. Para este estudio se realizaron 3 recirculaciones de agua, cada recirculación se realizó por triplicado.

El procedimiento que se siguió en este estudio fue el siguiente:

- Se obtuvo el biocombustible utilizando las óptimas condiciones de temperatura y tiempo de residencia, según el apartado 2.3.1.
- Se recogió en un recipiente el agua de proceso que se obtuvo después de la filtración.
- Para los siguientes ensayos se utilizó el agua recogida del anterior proceso junto con una alimentación fresca de la CC para obtener el biocombustible como se detalla en el apartado 2.3.1. La relación en masa de biomasa/agua que se utilizó fue de 1:10. La cantidad de agua de recirculación (m<sub>H2Orec</sub>) se calculó mediante la siguiente ecuación: (Stemann, Putschew, & Ziegler, 2013, pp. 140-141)

$$m_{H2Orec} = 10 x m_{CC} - \frac{H_{bha} x m_{CC}}{1 - H_{bha}}$$

Ecuación 2.17

Dónde:

m<sub>CC</sub>: es la masa seca en gramos de la cáscara de la mazorca de cacao alimentada al reactor.

H<sub>bha</sub>: es el porcentaje humedad en base húmeda de CC.

El primer término de la Ecuación 2.17 representa la cantidad total de agua que se necesita para cumplir con la relación biomasa/agua de 1:10. El segundo término representa la cantidad de agua que contiene inicialmente la CC.

El procedimiento detallado anterior se repitió para los otros ensayos de recirculaciones de agua y también se siguió el mismo procedimiento para los ensayos utilizando las peores condiciones de operación.

Las variables de salida para este estudio fueron: rendimiento energético y másico, poder calórico, contenido de material volátil, cenizas, carbón fijo y naturaleza hidrofílica que se obtuvieron según se detalla en los apartados 2.2 y 2.3. Con los resultados obtenidos se realizó un análisis de varianza en el programa Statgraphics Centurion versión XV.II, con la prueba de mínima diferencia significativa (intervalos LSD) con el 95% de confianza para determinar las diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos.

La Figura 2.2 muestra el diagrama de bloques del proceso utilizado para el estudio del efecto de la recirculación del agua en obtención del biocombustibles por torrefacción húmeda.



Figura 2.2. Esquema general del proceso utilizado en el estudio del efecto de la recirculación del agua en obtención del biocombustibles por torrefacción húmeda. (Fuente: Propia)
## 2.5. Análisis energético y económico del proceso de obtención del biocombustible sólido en laboratorio

Se realizó análisis energético y económico del proceso de obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda en el laboratorio para cada tratamiento. El análisis energético consistió en determinar la relación entre energía eléctrica necesaria para producir el biocombustible y la energía bruta que el biocombustible obtenido puede producir, esta energía estuvo referida sobre la base seca del material. Para determinar la energía eléctrica que se necesaria para producir el biocombustible se tomó en cuenta los procesos de mayor consumo como son la molienda de la materia prima, la energía que se necesita en el reactor de torrefacción húmeda y la del secado del biocombustible. Para energía bruta del biocombustible se consideró el PCS del mismo y la cantidad de biocombustible obtenido. Un ejemplo de cálculo para determinar la energía eléctrica que consume cada equipo se presenta en el ANEXO III.

En cambio, el análisis económico consistió en la relación entre el costo de producción en laboratorio y el precio de venta del biocombustible. Para los costos de producción se consideró el costo por molienda, el costo asociado al reactor de torrefacción húmeda y el costo por secado del biocombustible. Para el precio de venta del biocombustible se tomó como referencia el precio internacional de la venta del hydrochar. Se considera un costo de energía eléctrica a nivel industrial de 1,41 \$/kWh y un costo de venta del biocombustible a nivel mundial 5,06 \$/kg. En el ANEXO IV se muestra un ejemplo de cálculo para determinar los valores antes mencionados. (Jirka & Tomlinson, 2014)

## 2.6. Diseño preliminar de un sistema integral para la obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda y el secado del grano del cacao

Con las mejores y peores condiciones de operación del reactor (temperatura y tiempo de residencia), se realizó un diseño preliminar de un sistema integral para la obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda y el secado del grano del cacao utilizando el programa ASPEN PLUS ® versión educativa.

La Figura 2.3 muestra el esquema seguido para la resolución de la metodología propuesta en la obtención de un biocombustible sólido por torrefacción húmeda a partir de la cáscara de la mazorca de cacao para la generación de energía.



Figura 2.3. Esquema general seguido para la resolución de la metodología propuesta en el estudio. (Fuente: Propia)

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# 3.1. Caracterización energética de la cáscara de la mazorca del cacao

La caracterización energética de la cáscara de la mazorca de cacao (CC) se realizó con el material triturado y seco, a continuación se muestra los resultados obtenidos.

#### 3.1.1. Análisis granulométrico y determinación del tamaño de partícula (d80)

En la Figura 3.1 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la CC obtenida después del proceso de trituración de la CC entera. Se observa que se obtuvieron tamaños de partícula menores a 1 mm con un coeficiente de uniformidad de 3,6; lo que indica que la muestra presenta una distribución de partícula uniforme.





El tamaño de partícula juega un papel importante en el proceso de torrefacción húmeda. Entre menor es el tamaño de partícula mayor será la velocidad de reacción global para la degradación de la biomasa. Esto se debe a que la velocidad de reacción global está limitada por la rapidez con que agua entra a los poros de la biomasa y los productos acuosos formados en su seno salen. Con un tamaño de partícula menor de biomasa la tasa de transferencia de masa se incrementa y en consecuencia se incrementa la velocidad de reacción global. Este fenómeno se puede observar cuando se tienen tiempos de reacción muy cortos, menores a una hora, mientras que cuando se tiene tiempos de reacción prolongados, mayores a una hora, el tamaño de partícula no tiene un efecto significativo sobre velocidad global de reacción. (Reza, et al., 2013, pp. 58,62; Rogalinski, Ingram, & Brunner, 2008, p. 167)

Reducir el tamaño de partícula de la biomasa con lleva un consumo energético. Sin embargo Hosseini y Shah (2009) señalan que si se requiere reducir el tamaño de la biomasa, con un contenido de humedad mayor al 12%, para utilizarla en procesos hidrotermales sin afectar significativa el consumo de energía, el tamaño de partícula después de la molienda debe estar comprendido entre 0,5 mm y 4 mm de diámetro, así se asegura que el consumo de energía en la molienda sea el mínimo. También, Muramatsu *et al.*, (2015) recomienda que el tamaño de partícula para obtener un pellet de mayor calidad y durabilidad debe ser menor a 0,7 mm de diámetro. (pp. 2626-2627, p.718).

En este estudio se obtuvo como resultado un d80 correspondiente a 0,52 mm de diámetro de partícula que es adecuado para maximizar la velocidad global de reacción de la torrefacción húmeda, minimizar el consumo de energía de molienda del pre-tratamiento y obtener un pellet de mayor calidad y durabilidad. (Hosseini & Shah, 2009, pp. 2626-2627; Reza, et al., 2013, pp. 58,62; Muramatsu, Massuquetto, Dahlke, & Maiorka, 2015, pp. 718-719)

#### 3.1.2. Análisis proximal, elemental y poder calórico superior de la CC

En la Tabla 3.1 se muestra el análisis proximal, elemental y valor del PCS de la CC obtenido en este trabajo y los reportados en bibliografía. Como se puede observar el contenido de humedad de CC después de la cosecha fue del 85,1%; este valor difiere con el reportado por la mayoría de autores y únicamente es similar al reportado por Sánchez (2013). Esta diferencia en el contenido de humedad radica en que algunos autores permiten que la CC después de ser cosechada alcance la humedad de equilibro ambiental antes de su análisis, mientras que Sánchez (2013) reporta la humedad la CC después de la cosecha al igual que en este estudio.

Humedad	Análisis proximal [% m/m base seca]			Análisis Elemental [% m/m base seca]					PCS	Referencia
[70]	MV	CF	CZ	С	Н	Ν	S	0	[INJ/Kg]	
85,1±0,1	66,8±0,7	24,3	8,9±0,1	45,3	5,5	2,3*	0,21*	39,4	18,2±0,6	Este trabajo
n.r	66,0	32,5	1,5	50,0	6,0	0,1	0,05	43,3	16,6	Martínez-
n.r	68,8	27,0	4,1	43,8	5,2	0,6	0,02	50,3	15,4	Ángel <i>et al</i> .,
n.r	73,7	12,0	14,3	43,5	5,1	0,5	0,04	50,8	16,7	2015
10,3	76,4	11,6	12,0	43,9	5,8	2,2	0,50	47,6	17,9	Titiloye <i>et al</i> ., 2013
82,2	76,4	21,1	2,5	42,4	5,3	1,3	0,00	48,6	15,3	Sánchez,
84,1	69,7	28,7	1,6	41,6	5,5	0,9	0,00	50,5	14,0	2013
16,1	59,5	24,4	16,1	n.r	n.r	n.r	n.r	n.r	17,0	Syamsiro et al., 2012
13,4	66,6	22,9	10,5	53,0	5,9	3,4	0,20	37,5	15,9	van der Drift <i>et al</i> ., 2001
n.r	68,0	23,8	8,2	52,6	5,7	3,3	0,1	38,4	19,0	Kitani & Hall, 1989

Tabla 3.1. Análisis proximal, elemental y poder calórico de la CC.

x ±o (n=3), excepto para el PCS n=2

\* Obtenido de la base de datos del Energy research Centre of the Netherlands (ECN)

MV: Material Volátil; CF: Carbon Fijo, calculado por diferencia; CZ: Contenido de Cenizas; PCS: Poder Calórico Superior en base seca; C: Carbono; H: Hidrógeno; N: Nitrogeno; S: Azufe; O: Oxigeno; n.r. no reportado

En el análisis proximal se observa que la CC presentó un contenido de material volátil, carbón fijo y cenizas del 66,8%, 24,3% y 8,9%, respectivamente. Todos estos valores se encuentran dentro del rango que reportan los otros autores para cada una de las propiedades.

El contenido de material volátil tiene que ser alto ya que representa los hidrocarburos ligeros y alquitranes en forma de gases que se combustiona fácilmente, sin embargo la materia volátil también está compuesto por elementos que contienen oxígeno e hidrógeno que disminuyen el PCS.

El carbón fijo debe ser lo más alto posible, esta propiedad representa al material sólido que se combustiona lentamente y se encuentra en correlacionado directamente con el PCS.

El contenido de cenizas de la CC, a pesar de estar dentro del rango del 1,5% y 16,1% que reportados por otros autores es alto. Un contenido alto de cenizas puede con llevar problemas en el proceso de combustión. Las cenizas producen fenómenos de corrosión, fouling en las paredes internas y bordes del combustor que deterioran la estructura y causan pérdidas significativas de energía las cuales reducen la eficiencia del proceso. Las cenizas son generalmente sales inorgánicas (K<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre otros)

que quedan al final de la combustión de la fracción volátil y el carbón fijo. Por este motivo cuando la biomasa va ser combustionada se requiere que el contenido de cenizas sea bajo para que no existan los problemas antes mencionados.

El análisis elemental de la CC muestra que el contenido de Carbón (C), Hidrógeno (H), Nitrógeno (N), Azufre (S) y Oxígeno (O) obtenido en este trabajo fue de 45,31%, 5,5%, 2,3%, 0,21% y 39,4%, respectivamente y estos valores están dentro de los rangos reportados por otros autores. Las relaciones de H/C=1,2 y O/C=0,87 de la CC son mayores a las que presentan los combustibles fósiles y similares a las que presentan las biomasas convencional de lignocelulosa, por tal motivo la CC se puede clasificar como un residuo convencional de lignocelulosa. Las relaciones típicas de H/C y O/C para algunos materiales se puede observar en el Diagrama de van Krevelen que se muestra en la Figura 3.2



**Figura 3.2.** Diagrama de van Krevelen. (Fuente: Martínez-Ángel, J., Villamizar-Gallardo, & Ortíz-Rodríguez, 2015)

El PCS en base seca de la CC fue de 18,2 MJ/kg, este valor es mayor a los reportados por otros autores, sin embargo el PCS de la CC se encuentra dentro del rango típico (12 MJ/kg a 22 MJ/kg) de PCS para residuos agrícolas convencionales. (Titiloye, Abu Bakar, & Odetoye, 2013, p. 201)

Las diferencias encontradas entre el valor de algunas propiedades analizadas y los valores reportados por otros autores se puede atribuir a la variedad de cacao analizado, al tipo y la fertilización de suelo donde se cultiva el cacao y/o a las condiciones clima, así como también a la tecnología utilizada para el cultivo del cacao.

#### 3.1.3. Determinación del contenido de la fibra vegetal

En la Tabla 3.2 se muestra el contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos de la CC obtenido en este trabajo y los reportados por otros autores. Los valores de las propiedades antes mencionadas se hallan a partir del contenido de Fibra Detergente Neutra (FDN) y de la Fibra Detergente Ácida (FDA).

Celulosa [%]	Hemicelulosa [%]	Lignina [%]	Extractivos [%]	Referencia
21,87	3,12	40,66	34,35	En este trabajo
24,24	8,72	26,38	40,66	Odori-Boateng et al 2013
26,15	12,75	21,16	40,22	Uwagboe <i>et al</i> 2010
37	37,00	14,70	n.r	Daud <i>et al.</i> , 2013
30,41	11,97	33,95	n.r	Titiloye <i>et al.</i> , 2013
35	10,80-11,00	14,60	n.r	Mansur <i>et al.</i> , 2014

 Tabla 3.2.
 Contenido de la Fibra Vegetal de la CC.

nr: no reportado

Como se puede observar en la Tabla 3.2 el contenido de celulosa de la CC obtenido en este trabajo es de 21,87% y está dentro del rango reportado por otros autores (24% - 37%). Los contendidos de hemicelulosa y extractivos son menores a los reportados por otros autores, mientras que el contenido de lignina es mayor. Las diferencias encontradas entre los valores de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos de este trabajo respecto a los reportados por otros trabajos se pueden atribuir a la variedad de cacao analizado y a otros factores que son propios del cultivo de cacao como la fertilización del suelo, el clima, entre otros.

Los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina de la CC están dentro del rango de los valores típicos que se reporta en bibliográfica para la biomasa lignocelulósica, por este motivo y por su alto contenido de humedad la CC constituye una materia prima ideal para el proceso de torrefacción húmeda. Debido a las condiciones a las que se lleva a cabo la torrefacción húmeda la celulosa y hemicelulosa de la CC, que representan aproximadamente el 25%, serán las primeras en descomponerse seguido de una pequeña parte de lignina que puede ser degrada como resultado colateral de la degradación de los

otros componentes lignocelulósicos. La transformación de estos tres principales componentes de la CC a través del proceso de torrefacción húmeda dará como resultado el biochar o biocombustible con un contenido energético mayor al inicial.

## 3.2. Estudio del efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre las propiedades del biocombustible sólido

#### 3.2.1. Determinación de la fiabilidad del equipo

En la Figura 3.3 se muestra la relación entre la presión de vapor del agua dentro del reactor y la temperatura que marca el controlador. Se observa que presión de vapor del agua medida experimentalmente a una temperatura dada coincide con la presión de vapor del agua obtenida teóricamente aplicando la ecuación de Antoine a la misma temperatura.



Figura 3.3. Relación presión de vapor del agua -temperatura para el reactor. (Fuente: Propia)

Para temperaturas comprendidas entre 99 °C y 150 °C la presión de vapor del agua medida experimentalmente presentó una desviación menor al ±10% respecto a la presión de vapor del agua obtenida con la ecuación de Antoine a la misma temperatura, mientras que para temperaturas mayores a 150 °C la desviación fue menor al ±5%. Estas deviaciones se encuentran dentro del rango experimental permisible y se deben principalmente a la apreciación de la escala del manómetro instalado en el reactor.

#### 3.2.2. Obtención del biocombustible por torrefacción húmeda

Para la obtención del biocombustible por torrefacción húmeda se utilizó una relación CC: agua de 1 a 10, con esta relación se pudo obtener una pasta homogénea en la cual toda la CC se encontraba totalmente cubierta por el agua como recomienda Funke y Ziegler (2010) en su estudio. (p. 169)

Por otro lado, Kambo y Dutta (2014) menciona en su trabajo que la relación biomasa : agua no afectan significativamente el proceso de torrefacción húmeda ni las propiedades del biocombustible que se obtinene siempre y cuando la mezcla de biomasa : agua sea homogénea y la biomasa se encuentre totalmente cubierta por el agua con el fin de evitar puntos calientes durante el proceso. (pp. 748-749)

Para determinar la relación CC : agua que se utilizó en este estudio también, se tomó en cuenta las características constructivas del reactor como: volumen y presión máxima admisible ya que durante el proceso de torrefacción húmeda la presión aumenta rápidamente lo que puede provocar que el reactor colapse por un exceso de presión. (Funke & Ziegler, 2010, p. 169)

En la Tabla 3.3 se muestra los resultados de la caracterización del biocombustible obtenido por torrefacción húmeda para los diferentes tratamientos del diseño experimental descrito en el apartado 2.3.2.

Temp. [ ℃]	Tiempo [min]	Material Volátil [%]	Cenizas [%]	Carbón Fijo [%]	Agua Absorbida [%]	Poder calórico [MJ/kg]	Rendimiento másico [%]	Rendimiento energético [%]	Densidad Energética [-]
188	30	67,1±1,8	3,9±0,1	29,0±1,7	3,3±0,2	20,6±0,5	68,1	77,2	1,1
200	15	63,5±0,9	3,9±0,1	32,6±1,0	3,3±0,3	21,7±0,6	69,1	82,2	1,2
200	45	62,3±1,0	4,1±0,0	33,6±1,0	3,4±0,3	21,9±0,6	67,8	81,6	1,2
230	9	59,2±0,2	2,4±0,1	38,4±0,1	1,9±1,7	21,6±0,6	60,5	71,8	1,2
230	30	59,1±1,0	3,0±0,2	37,9±0,8	2,5±0,2	21,7±0,0	57,8±0,3*	68,7±0,4*	1,2±0,0*
230	51	58,0±0,6	3,3±0,1	38,7±0,7	2,5±0,2	21,8±0,3	53,5	64,1	1,2
260	15	53,3±0,7	2,4±0,0	44,3±0,7	2,3±0,7	23,8±0,5	54,0	70,3	1,3
260	45	48,7±0,6	3,4±0,2	47,9±0,8	1,6±0,1	23,8±0,5	48,5	63,4	1,3
272	30	47,4±0,1	2,7±0,1	49,8±0,1	1,3±0,2	24,8±0,5	43,4	59,1	1,4

x ±σ (n=3)

\*Para el punto central (230 °C y 30 min) se realizan tres repeticiones de acuerdo al diseño experimental propuesto (Fuente: Propia)

En la Tabla 3.3 se observa que a medida que aumenta la temperatura o el tiempo de

residencia el contenido de material volátil, carbón fijo, poder calórico, la densidad energética y la naturaleza hidrofóbica (menor porcentaje de agua absorbida) aumentan, mientras que el contenido de cenizas y el rendimiento másico disminuyen. El rendimiento energético no muestra una tendencia marcada de incremento o disminución debido a que es una propiedad compuesta que se calcula a partir de la densidad energética y el rendimiento másica, y como se observa en la Tabla 3.3 mientras la densidad energética se incrementa el rendimiento másico disminuye y como resultado se obtiene una relación compensada para el rendimiento energético. En los apartados siguientes se analizará el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre cada una de estas propiedades mediante un análisis estadístico de varianza (ANOVA) con intervalo de confianza del 95%.

#### 3.2.3. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de materia volátil del biocombustible

El diagrama de Pareto estandarizado para el contenido de material volátil se muestra en la Figura 3.4. En este diagrama se observa que la temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido de material volátil del biocombustible, mientras que el tiempo no tiene ningún efecto.



Figura 3.4. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de material volátil. (Fuente: Propia)

La interacción entre la temperatura y el tiempo de residencia respecto al contenido de material volátil del biocombustible se muestra en la Figura 3.5. Para temperaturas cercanas a los 200°C el efecto del tiempo es suave, en promedio para los dos tiempos se tiene un

contenido de material volátil del 64%, mientras que para temperaturas cercanas a 260°C el efecto del tiempo es un poco más fuerte para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de material volátil de 53% y 49%, respectivamente.



Figura 3.5. Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al contenido de material volátil. (Fuente: Propia)

También, en la Figura 3.5 se puede observar que cuando la temperatura o el tiempo de residencia aumentan el contenido de material volátil disminuye, siendo el efecto de la temperatura es más fuerte que el efecto del tiempo de residencia.

Resultados similares a los mostrados en la Figura 3.5 también reportan otros autores como Kambo y Dutta (2014) en su estudio de la torrefacción húmeda del miscanthus, donde mencionan la disminución del contenido de materila volátil del biocombustible cuando se incrementa la temperatura del proceso. De igual forma Bach, Tran, y Skreiberg (2016) reporta un efecto similar cuando se lleva a cabo el procesos de torrefacción húmeda con residuos forestales frescos (p.186; 78)

La disminución del contenido de material volátil se debe a que en el proceso de torrefacción húmeda se llevan a cabo reacciones de hidrólisis que rompe los enlaces ésteres y éteres de las moléculas que componen la celulosa y hemicelulosa. La ruptura de estas macro moléculas da como resultado moléculas más pequeñas y menos complejas que mediante procesos de deshidratación química y reacciones de descarboxilación liberan moléculas de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. También, las moléculas resultantes de los proceso de deshidratación química y reacciones de los proceso de deshidratación del

reordenamiento pueden liberar CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO y otros gases volátiles como alquitranes o hidrocarburos ligeros. La pérdida de las moléculas de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO y otros gases volátiles provoca la disminución del contenido de material volátil del biocombustible y está pérdida se incrementa cuando la temperatura del proceso de torrefacción húmeda aumenta. (Kambo & Dutta, 2014, pp. 185-186)

Por otro lado, en un biocombustible se busca tener una cantidad de material volátil baja para lograr una combustión completa y eficiente; esto para evitar la liberación de compuestos nocivos como CO o hidrocarburos aromáticos policíclicos cuando se combustionen directamente el material. (Khan, de Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009, pp. 26-27)

El contenido de material volátil también afecta la estabilidad y altura de llama, cuando se tienen un alto contenido de material volátil, la llama es inestables y muy alta por lo que tiene extinguirse con un mínimo cambio en las condiciones de operación del combustor. (Khan, de Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009, pp. 26-27)

### 3.2.4. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de cenizas del biocombustible

La temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido de cenizas, mientras que el tiempo no tiene ningún efecto, esto se puede observar en la Figura 3.6.



Figura 3.6. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de cenizas. (Fuente: Propia)

Además se tiene que el efecto de la temperatura sobre el contenido de cenizas es negativo, es decir cuando la temperatura aumentan el contenido de cenizas disminuye, mientras el tiempo tiene un efecto positivo ya que cuando el tiempo aumenta el contenido de cenizas también se incrementa, este comportamiento se puede observar en la Figura 3.7. También, en la Figura 3.7 se observa que para temperaturas cercanas a los 200°C el efecto del tiempo es suave, para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de cenizas del 3,6% y 3,9%, respectivamente, mientras que para temperaturas cercanas a 260°C el efecto del tiempo es más fuerte para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de cenizas de 2,4% y 3,4% respectivamente.



Figura 3.7. Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al contenido de cenizas. (Fuente: Propia)

Resultados similares a los encontrados en este trabajo también reporta Zhongliang, Xiaoqian y Yousheng (2016) cuando se lleva a cabo el proceso de torrefacción húmeda con residuos orgánicos característicos de los bosques de China. Estos autores mencionan en su trabajo que existe una disminución significativa del contenido de cenizas con el incremento de la temperatura. (p.682)

Las cenizas de un biocombustible obtenido a partir de biomasa lignocelulósica esta constituido principalmente por compuestos inorgánicos de Ca, S, P, Mg, K, Mn entre otros. Estos compuestos son necesarios para que planta crezca y se desarrolle. La planta extrae estos compuestos del suelo o los adquiere a través de fetilizantes. (Moscicki, Niedzwiecki, Owczarek, & Wnukowski, 2014, pp. 12-14)

En el proceso de torrefacción húmeda, los mecanismos de reacción de los compuestos inorgánicos son totalmente desconocidos. Sin embargo, estudios realizados por Moscicki, Niedzwiecki, Owczarek y Wnukowski (2014) señalan que los compuestos inorgánicos se disuleven en la fase acuosa de la torrefacción húmeda. Esta disolución se da gracias a las propiedades que adquiere el agua bajo condiciones subcriticas. Bajo condiciones subcríticas el agua se comporta como un disolvente polar fuerte debido a que su densidad y su constante eléctrica disminuyen. (p. 12-14)

El contenido de cenizas en un biocombustible debe ser bajo para no causar problemas de ensuciamiento (fouling) y de formación de escoria (slagging) cuando se combustiona en calderas. Los problemas antes mencionados afectan significativamente la eficiencia térmica del proceso y también puede provocar la corrosión o taponamiento de los tubos de la caldera, por esta razón el biocombustible debe tener una baja cantidad de cenizas. (Kambo & Dutta, 2014, pp. 185-186; Khan, de Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009, pp. 27-28)

#### 3.2.5. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de carbón fijo del biocombustible

En la Figura 3.8 se observa que la temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido de carbón fijo mientras que el tiempo no tiene ningún efecto.



Figura 3.8. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el contenido de carbón fijo. (Fuente: Propia)

Cuando la temperatura y el tiempo de residencia aumentan el contenido de carbón fijo también aumenta, sin embargo la temperatura tiene un efecto más fuerte que el tiempo sobre esta variable. Por otro lado, en la Figura 3.9 se puede observar que para el nivel de temperatura bajo y alto el contenido de carbón fijo varía entre 33,5% y 47,5%, respectivamente dependiendo del tiempo a que se lleve a cabo la reacción. Además se observa que para temperaturas cercanas a los 200 °C el efecto del tiempo es nulo, para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de carbón fijo del 32,4%, mientras que para temperaturas cercanas a 260°C el efecto del tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de tiempo es débil para 15 minutos y 45 minutos se tiene un contenido de canzo de 45,0% y 47,5% respectivamente.



Figura 3.9. Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al contenido de carbón fijo. (Fuente: Propia)

El comportamiento antes descrito también lo reportan Kambo y Dutta (2014), y Bach, Tran y Skreiberg (2016) en sus estudios, donden señalan que medida que la temperatura del proceso de torrefacción húmeda aumenta el contenido de carbón fijo del biocombustible también se incrementa. (p.186; 78)

Las reacciones de deshidratación y descarboxilación que se producen en la torrefacción húmeda son las responsables del aumentan del contenido de carbón fijo. Mediantes estas reacciones las relaciones de H/C y O/C del biocombustible disminuyen debido a la liberación de moléculas de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> provocadas por estas reacciones.

El contenido de carbón fijo en un biocombustible es de gran importación ya que un

incremento de esta propiedad significa un incremento directo del poder calórico del material. (Khan, de Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009, pp. 26-27)

## 3.2.6. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre la naturaleza hidrofóbica del biocombustible

El estudio de la naturaleza hidrofóbica del biocombustible consintió en determinar la cantidad de agua que absorbe el biocombustible bajos condiciones de temperatura y humedad relativa especificas en un cierto tiempo, por lo tanto una menor cantidad de agua absorbida significa que el biocombustible es más hidrofóbico y por lo contrario una mayor cantidad de agua absorbida significa el biocombustible es más hidrofílico.

En el análisis estadístico se determinó que la temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la naturaleza hidrofóbica del biocombustible mientras que el tiempo no tiene ningún efecto, Figura 3.10. Cuando temperatura aumentan la cantidad de agua absorbida disminuye, es decir la hidrofobicidad del biocombustible aumenta, mientras que cuando el tiempo aumenta la hidrofobicidad del biocombustible permanece casi constante, es decir no existe un efecto estadísticamente significativo.



Figura 3.10. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre naturaleza hidrofóbica. (Fuente: Propia)

La interacción de la temperatura y el tiempo de residencia sobre la naturaleza hidrofóbica del biocombustible se muestra en la Figura 3.11. Se observa que existe interacción entre

las dos variables principales, para una temperatura de aproximadamente 240 °C la cantidad de agua absorbida para un tiempo de 15 o 45 minutos es la mismas. También se observa que el efecto del tiempo para los niveles bajo y alto de temperatura es aproximadamente igual. Adicional se observa que la temperatura tiene un efecto más fuerte que el tiempo sobre esta variable. Para el nivel de temperatura bajo y alto la cantidad de agua absorbida varía entre 3,4% y 1,5%, respectivamente, dependiendo del tiempo de residencia. Este mismo comportamiento lo reportan Kambo y Dutta (2014), Bach (2004), y tambiénTran y Skreiberg (2016) en sus estudios. (p. 189; 78)



Figura 3.11. Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto a la naturaleza hidrofóbica. (Fuente: Propia)

El aumento de la hidrofobicidad del biocombustible (disminución de la absorción de agua) se debe principalmente a la eliminación de los grupos hidroxilo (-OH) en la deshidratación y carboxilo (-COOH) en la descarboxilación, al eliminar estos grupos funcionales el agua presente en el medio no puede unirse a la estructura del biocombustible.

Una baja hidrofobicidad del biocombustible conllevar problemas de almacenamiento, transporte, disminución del poder calórico y crecimiento de microorganismos. En el proceso de combustión, una baja hidrofobicidad implica una temperatura de combustión menor y un mayor consumo de biocombustible para generar la misma cantidad de energía que un biocombustible de hidrofobicidad alta. (Khan, de Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009, pp. 26-27)

#### 3.2.7. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el poder calórico superior del biocombustible

En la Figura 3.12 se muestra el diagrama de Pareto estandarizado para el PCS. En este diagrama se observa que la temperatura y el tiempo de residencia tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el PCS. También se observa que el cuadrado de la temperatura y el tiempo de residencia tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el PCS, sin embargo estas variables no tienen un significado físico y únicamente se utilizan para el ajuste del modelo cuadrático utilizado.



Figura 3.12. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el PCS (Fuente: Propia)

Cuando la temperatura y el tiempo de residencia aumentan el PCS aumenta, Figura 3.13, sin embargo la temperatura tiene un efecto más fuerte que el tiempo de residencia sobre el PCS del biocombustible. Resultados similares también reporta Bach, Tran, y Skreiberg (2016) en su trabajo. Estos autores utilizan ramas de pino para el proceso de torrefacción húmeda, y mencionan que el efecto sobre el PCS de la temperatura es mucho más fuerte que el del tiempo. (pp.79-80)

También, en la Figura 3.13 se observa que para los tiempos del nivel bajo y alto el efecto de la temperatura es fuerte. En promedio para un mismo tiempo y una temperatura diferente el PCS varía en aproximadamente 2,5 MJ/kg. También se observa que para el nivel bajo de la temperatura el tiempo de residencia tiene un efecto suave, entre el nivel

alto y bajo del tiempo la variación es de aproximadamente de 0,4 MJ/kg, mientras que para el nivel alto de temperatura el efecto del tiempo de residencia es caso nulo, entre el nivel alto y bajo de tiempo el PCS varía 0,05 MJ/kg.



Figura 3.13. Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al PCS. (Fuente: Propia)

El incremento del PCS de biocombustible se produce por la disminución del contenido de material volátil y cenizas; y por el aumento del carbón fijo. El contenido de material volátil, cenizas y carbón fijo varía debido a las reacciones de hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, polimerización y aromatización que se llevan a cabo durante el proceso de torrefacción húmeda. Como se discutió en apartados anteriores la variación de estas propiedades depende de las condiciones (temperatura y tiempo de residencia) a las que se lleve a cabo el proceso de torrefacción húmeda.

El PCS es una propiedad importante del biocombustible debido a que representa la cantidad de energía que posee el material por unidad de masa, entre mayor es el PCS mayor cantidad de energía que posee el material para intercambiar con el medio durante el proceso de combustión. (Lam & Sokhansanj, 2015, pp. 26-27)

#### 3.2.8. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento másico del biocombustible

El análisis estadístico de la Figura 3.14, muestra que la temperatura, el tiempo de

residencia y la interacción de estas dos variables principales tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento másico del biocombustible. Cuando la temperatura y el tiempo de residencia aumentan el rendimiento másico disminuye, sin embargo la temperatura tiene un efecto mucho más fuerte que el tiempo de residencia sobre el rendimiento másico del biocombustible. Zhongliang, Xiaoqian y Yousheng (2016) reportan en su trabajo que existe una disminución del rendimiento másico con el incremento de la temperatura y el tiempo cuando se lleva a cabo el proceso de torrefacción húmeda con residuos orgánicos característicos de los bosques de China. También recalcan que el efecto sobre el rendimiento másico de la temperatura es mucho más fuerte que el del tiempo. (pp.680 - 682)



Figura 3.14. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento másico. (Fuente: Propia)

El rendimiento másico disminuye principalmente porque existe una disminución del contenido de material volátil y cenizas. Esto se debe a la liberación de moléculas como el H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO y otros gases volátiles como alquitranes o hidrocarburos ligeros durante las reacciones de hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, polimerización y aromatización que se llevan a cabo durante el proceso de torrefacción húmeda.

Por otro lado, en la Figura 3.15 se observa que para los niveles bajo y alto del tiempo el efecto de la temperatura es fuerte. Además, se observa que para el nivel bajo de la temperatura el tiempo tiene un efecto suave sobre el PCS mientras que para el nivel alto de temperatura el efecto del tiempo es más fuerte.





### 3.2.9. Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento energético del biocombustible

El diagrama de Pareto estandarizado para el rendimiento energético de biocombustible de la Figura 3.16 muestra que la temperatura, el tiempo y la interacción entre estas dos variables principales tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento energético de biocombustible.



Figura 3.16. Diagrama de Pareto estandarizado para evaluar los efectos de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el rendimiento energético. (Fuente: Propia)

También, en la Figura 3.16 se observa que el cuadrado de la temperatura y el tiempo tienen un efecto estadísticamente significativo, sin embargo estas variables no tienen un significado físico y únicamente se utilizan para el ajuste del modelo cuadrático seleccionado. Cuando la temperatura y el tiempo de residencia aumentan el rendimiento energético disminuye, sin embargo la temperatura tiene un efecto mucho más fuerte que el tiempo de residencia sobre el rendimiento energético del biocombustible.

Hoekman, Broch, Robbins, Zielinska y Felix (2013) también reportan en su trabajo que existe una disminución del rendimiento energético con el incremento de la temperatura y el tiempo de residencia este comportamiento se observa cuando se utiliza como materia prima madera y plantas herbáceas. Estos autores también señalan que el rendimiento energético de las plantas herbáceas es mayor que la madera, esto se debe a que las plantas herbáceas poseen un contenido de hemicelulosa y celulosa más alto y estos componentes son menos estables en condiciones hidrotérmicas y se degradan rápidamente. (pp.119-120)

Por otro lado, para los niveles bajo y alto del tiempo de residencia el efecto de la temperatura es fuerte, Figura 3.17. Además, en la Figura 3.17 se observa que para el nivel alto de la temperatura el tiempo tiene un efecto fuerte, mientras para el nivel bajo de temperatura el efecto del tiempo es suave.



Figura 3.17. Interacción de la temperatura y el tiempo de residencia respecto al rendimiento energético. (Fuente: Propia)

El rendimiento energético depende directamente del rendimiento másico y la densidad energética. Si el rendimiento másico disminuye también disminuye el rendimiento energético, sin embargo la disminución del rendimiento energético no fue tan considerable como la disminución del rendimiento másico esto debido al efecto compensador de la densidad energética que aumenta con el incremento de la temperatura y/o el tiempo de residencia.

### 3.2.10. Relación entre el contenido de materia volátil y carbón fijo con el poder calórico superior del biocombustible

Como se discutió en los apartados anteriores, durante el proceso de torrefacción húmeda se llevan a cabo diferentes reacciones químicas que varían la estructura y composición de la biomasa original provocando básicamente la disminución de las relaciones H/C y O/C. Este cambio en la estructura y composición de la biomasa también se ve reflejado en la disminución del contenido de material volátil y al incremento de carbón fijo del biocombustible respecto a la biomasa original.

Nhuchhen y Afzal (2017) menciona en su trabajo que el PCS depende de la composición y estructura del biocombustible. Además, estos autores mencionan que el PCS se puede estimar a partir del contenido de material volátil y carbón fijo. (p. 5-7)

Por los motivos antes expuestos, en el presente trabajo se halló una correlación entre el PCS, contenido de material volátil y carbón fijo. Los datos experimentales se ajustaron, usando la metodología de mínimos cuadrados, al modelo lineal sugerido por Nhuchhen y Afzal (2017) en su trabajo. Como resultado del ajuste se obtuvo la siguiente expresión con un  $r^2$  de 93%:

PCS = 0,1546 x MV + 0,3438 x CF [MJ/kg] Ecuación 3.1

En la Figura 3.18 se muestra como varía el PCS experimental respecto al PCS calculado con la Ecuación 3.1. El error que presenta el PCS calculado es menor al ±5% respecto al experimental.



Figura 3.18. Desviación del PCS experimental respecto al PCS teórico. (Fuente: Propia)

Nhuchhen y Afzal (2017) reportan en su trabajo que el PCS calculado con el modelo lineal que proponen estos autores presenta una deviación no mayor al  $\pm 6\%$  respecto al valor del PCS experimental. (p. 7)

## 3.2.11. Optimización de la temperatura y el tiempo de residencia para la obtención de un biocombustible de alta calidad mediante el proceso de torrefacción húmeda

Como se discutió en los apartados anteriores, la calidad del biocombustible depende de las propiedades que esté presente. Un combustible de buena calidad es aquel que presenta un contenido de carbón fijo, material volátil, naturaleza hidrofóbica y PCS alto y al mismo tiempo un el contenido de cenizas bajo. Por otro lado, cuando se lleva a cabo el proceso de torrefacción húmeda las variables que determinan la calidad y eficiencia del proceso son principalmente el rendimiento másico y energético.

Para optimizar la obtención de un biocombustible alta calidad mediante el proceso de torrefacción húmeda se toman en cuenta las siguientes variables: contenido de cenizas, naturaleza hidrofóbica, PCS y rendimiento másico. El contenido de material volátil y carbón fijo no se toman en cuenta debido a que tiene un influencia directa sobre el PCS como

discutió en el apartado 3.2.10, tampoco se toma en cuenta el rendimiento energético ya que es una variable compuesta que se calcula a partir del rendimiento másico y la densidad energética, y esta última depende directamente del PCS.

En la Figura 3.19 se muestra la superficie de respuesta al optimizar una variable de deseabilidad que está compuesta por: la maximización de la naturaleza hidrofóbica, PCS y rendimiento másico y la minimización del contenido de cenizas. Para la optimización del proceso, el peso y el impacto que se le dio a cada variable fue el mismo.



Figura 3.19. Contornos de la superficie de respuesta de la optimización del proceso de WT para la obtención de un biocombustible de alta calidad. (Fuente: Propia)

En la Tabla 3.4 se puede observar la condiciones de temperatura y tiempo de residencia óptimos para la obtención de un biocombustible de alta calidad. La optimización sugiere que para obtener un biocombustible de alta calidad se debe trabajar en un nivel de temperatura alto y un nivel bajo de tiempo de residencia.

 Tabla 3.4. Condiciones óptimas la para obtener un biocombustible de alta calidad.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
TEMPERATURA	188,0	272,0	269,5
TIEMPO	9,0	51,0	9,0
(Eugentes Dramia)			

(Fuente: Propia)

También se determinó las condiciones para la obtención de un biocombustible de baja calidad. En la Figura 3.20 se muestra la superficie de respuesta al optimizar una variable

de deseabilidad que está compuesta por: la minimización de la naturaleza hidrofóbica, PCS y rendimiento másico y la maximización del contenido de cenizas. Para la optimización del proceso, el peso y el impacto que se le dio a cada variable fue el mismo.



Figura 3.20. Contornos de la superficie de respuesta de la optimización del proceso de WT para la obtención de un biocombustible de baja calidad. (Fuente: Propia)

En la Tabla 3.5 se puede observar la condiciones de temperatura y tiempo de residencia óptimos para la obtención de un biocombustible de baja calidad. La optimización sugiere que para obtener un biocombustible de baja calidad se debe trabajar en un nivel de temperatura medio y un nivel alto de tiempo de residencia.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo		
TEMPERATURA	188,0	272,0	216,2		
TIEMPO	9,0	51,0	51,0		
(Eugentes Dramia)					

(Fuente: Propia)

# 3.3. Estudio del efecto de la recirculación del agua sobre las propiedades del biocombustible sólido

#### 3.3.1. Caracterización del biocombustible obtenido con recirculación de agua

Para el estudio del efecto de la recirculación del agua se utilizaron las condiciones óptimas

para obtener un biocombustible de alta y de baja calidad determinas en el apartado 3.2.11. Por efectos de la escala del control de temperatura del reactor, las temperaturas fueron redondeadas. La temperatura que se utilizó para obtener un biocombustible de alta calidad fue de 270 °C, mientras que para obtener un biocombustible de baja calidad fue de 216 °C.

En la Tabla 3.6 se muestra los resultados de la caracterización del biocombustible obtenido por torrefacción húmeda al recircular el agua del proceso por tres ocasiones, manteniendo constante la temperatura y tiempo, las mismas que corresponde a la condiciones para obtener un biocombustible de alta y baja calidad.

Temp. [ ℃]	Tiempo [min]	Rec [-]	Material Volátil [%]	Cenizas [%]	Carbón Fijo [%]	Agua absorbida [%]	Poder calórico [MJ/kg]	Rendimiento másico [%]	Rendimiento energético [%]	Den. Energ [-]
216	51	0	60,6±1,0	4,5±0,2	35,0±1,1	1,7±0,0	22,1±0,6	57,4±1,0	69,6±1,2	1,2±0,0
216	51	1	59,8±0,2	5,3±0,1	34,9±0,3	1,3±0,1	23,6±0,4	56,4±0,8	72,9±2,0	1,3±0,0
216	51	2	58,8±0,2	6,5±0,1	34,7±0,3	1,1±0,1	25,9±0,6	56,8±0,8	80,7±0,4	1,4±0,0
216	51	3	59,3±1,3	6,7±0,2	34,0±1,4	0,6±0,1	29,4±0,5	56,9±0,8	91,8±2,5	1,6±0,0
270	9	0	51,6±0,5	3,7±0,1	44,7±0,6	1,4±0,1	24,2±0,1	53,8±0,2	71,5±0,1	1,3±0,0
270	9	1	51,3±0,2	4,1±0,3	44,6±0,3	0,8±0,3	26,2±0,3	53,2±0,4	76,4±0,2	1,4±0,0
270	9	2	51,1±1,4	4,5±0,1	44,4±1,3	0,5±0,2	28,4±0,0	53,6±0,2	83,5±0,4	1,6±0,0
270	9	3	50,6±0,4	6,1±0,2	43,2±0,6	0,2±0,1	34,1±0,5	52,8±0,4	98,8±0,5	1,9±0,0
x ±σ (n=	3)		•	•	•	•	•	•	•	

Tabla 3.6. Propiedades del biocombustible cuando se recircula el agua del proceso.

(Fuente: Propia)

En la Tabla 3.6 se observa que para una misma temperatura y tiempo de residencia el contenido de material volátil, carbón fijo y rendimiento másico tiene una variación mínima, aproximadamente 1%, entre cada recirculación de agua, mientras que el contenido de cenizas, la naturaleza hidrofóbica, el poder calórico, el rendimiento energético y la densidad energética se incrementa a medida que se recircula el agua del proceso. El contenido de cenizas aumenta entre un 2% y 3%. El poder calórico y rendimiento energético se incrementa hasta 10 MJ/kg y 27%, respectivamente. La naturaleza hidrofóbica se incrementa hasta un 1% con la recirculación del agua.

La composición elemental del biocombustible obtenido recirculando el agua del proceso, se muestra en la Tabla 3.7. En misma se observa que el contenido de carbón se incrementa a medida que se recircula el agua. También se observa que las relaciones H/C y O/C disminuyen con la recirculación del agua.

Temperatura [ °C]	Tiempo [min]	Recirculación [-]	С	н	0*	H/C	O/C
216	51	0	61,41	4,96	33,63	0,808	0,548
216	51	1	63,65	5,14	31,2	0,808	0,490
216	51	2	67,13	5,45	27,42	0,812	0,408
216	51	3	71,92	6,07	22,01	0,844	0,306
270	9	0	66,31	4,69	29,01	0,707	0,437
270	9	1	69,15	4,99	25,86	0,722	0,374
270	9	2	72,33	5,34	22,33	0,738	0,309
270	9	3	80,43	6,25	13,32	0,777	0,166

Tabla 3.7. Composición elemental calculada del biocombustible obtenido por recirculación de agua

\*Obtenido por diferencia, asumiendo que biocombustible no contiene nitrogeno ni azufre C: Carbono; H: Hidrógeno; O: Oxigeno (Fuente: Propia)

En el apartado siguiente se analizará el efecto de la recirculación del agua para cada una de las propiedades del biocombustible mediante un análisis estadístico de varianza (ANOVA) con intervalo de confianza del 95%.

## 3.3.2. Análisis estadístico ANOVA para las propiedades del biocombustible cuando se recircula el agua de proceso.

El análisis ANOVA para cada una de las propiedades del biocombustible se muestra en la Tabla 3.8. Los factores que se consideraron en el ANOVA fueron temperatura-tiempo de residencia y recirculación del agua. Para este análisis se tomó en cuenta la temperatura y el tiempo de residencia como un solo factor; esto permitió determinar si existe alguna interacción de estos dos factores con la recirculación del agua. A lo largo de este apartado a la relación temperatura y el tiempo de residencia se la denominara únicamente como relación "temperatura-tiempo". Además en este apartado ya no se discutirá la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre las propiedades del biocombustible debido a que en los apartados anteriores ya se discutió este tema.

Tabla 3.8. Resultados del anális	s ANOVA para las diferentes	propiedades del biocombustible.
----------------------------------	-----------------------------	---------------------------------

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P				
PODER CALÓRICO SUPERIOR									
EFECTOS PRINCIPALES									
A:TEMPERATURA-TIEMPO	53,7004	1	53,7004	307,59	0,0000				
B:RECIRCULACIÓN	248,618	3	82,8726	474,69	0,0000				
INTERACCIONES									
AB	6,29792	3	2,09931	12,02	0,0002				
RESIDUOS	2,79333	16	0,174583						
TOTAL (CORREGIDO)	311,41	23							

(Fuente: Propia)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
RENDIMEINTO MÁSICO		-			
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMPERATURA-TIEMPO	65,28	1	65,28	75,79	0,0000
B:RECIRCULACIÓN	8,04421	3	2,6814	3,11	0,0579
INTERACCIONES	0,01121				,
AB	0,901053	3	0,300351	0,35	0,7906
RESIDUOS	12,92	15	0,861333		
TOTAL (CORREGIDO)	86,4991	22			
RENDIMIENTO ENERGÉTICO					
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMPERATURA-TIEMPO	87,4017	1	87,4017	38,57	0,0000
B:RECIRCULACIÓN	2134,19	3	711,397	313,91	0,0000
INTERACCIONES					
AB	22,5683	3	7,52278	3,32	0,0467
RESIDUOS	36,26	16	2,26625		
TOTAL (CORREGIDO)	2280,42	23			
NATURALEZA HIDROFÓBICA					
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMPERATURA-TIEMPO	1,30667	1	1,30667	57,02	0,0000
B:RECIRCULACIÓN	4,35667	3	1,45222	63,37	0,0000
INTERACCIONES					
AB	0,0833333	3	0,0277778	1,21	0,3374
RESIDUOS	0,366667	16	0,0229167		
TOTAL (CORREGIDO)	6,11333	23			
CONTENIDO DE CENIZAS					
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMPERATURA-TIEMPO	7,82042	1	7,82042	240,63	0,0000
B:RECIRCULACIÓN	18,2946	3	6,09819	187,64	0,0000
INTERACCIONES					
AB	1,82458	3	0,608194	18,71	0,0000
RESIDUOS	0,52	16	0,0325		
TOTAL (CORREGIDO)	28,4596	23			
CONTENIDO DE MATERIAL VO	DLATIL				
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TEMPERATURA-TIEMPO	427,57	1	427,57	677,79	0,0000
B:RECIRCULACION	5,56458	3	1,85486	2,94	0,0649
INTERACCIONES					
AB	1,43125	3	0,477083	0,76	0,5348
RESIDUOS	10,0933	16	0,630833		
TOTAL (CORREGIDO)	444,66	23			
CONTENIDO DE CARBON FIJO	)		Γ	1	
EFECTOS PRINCIPALES					
A: IEMPERATURA-TIEMPO	553,92	1	553,92	/50,23	0,0000
BIRECIRCULACION	5,32125	3	1,//3/5	2,40	0,1057
INTERACCIONES	0.00/-00	~	0.00/00//	0.10	
AB	0,284583	3	0,0948611	0,13	0,9418
KESIDUUS	11,8133	16	0,738333		
TOTAL (CORREGIDO)	571,34	23			

**Tabla 3.8.** Resultados del análisis ANOVA para las diferentes propiedades del biocombustible. (c0ntinuación...)

(Fuente: Propia)

En la Tabla 3.8 se observa que la recirculación del agua del proceso tiene un efecto significativo sobre el contenido de cenizas, la naturaleza hidrofóbica, el PCS y el rendimiento energético. Mientras que para el contenido de material volátil, carbón fijo y rendimiento másico la recirculación del agua de proceso no tiene un efecto significativo.

#### 3.3.3. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el PCS del biocombustible

Para una determinada relación de temperatura-tiempo el PCS se incrementa con la recirculación del agua. Para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos el PCS se incrementa de 22,1 MJ/kg a 29,4 MJ/kg en la tercera recirculación de agua, este incremento corresponde al 33%. Mientras que para una temperatura de 270 °C y un tiempo 9 minutos el PCS se incrementa de 24,2 MJ/kg a 34,0 MJ/kg en la tercera recirculación de agua, este incremento corresponde al 40%, esto se puede observar en Figura 3.21. Además, el análisis estadístico ANOVA de la Tabla 3.8 muestra que las variaciones antes descritas son estadísticamente significativas.



Figura 3.21. Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con el PCS. (Fuente: Propia)

El incremento del PCS del biocombustible con la recirculación del agua se debe a que en el proceso de torrefacción húmeda se producen ácidos orgánicos como producto de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa, estos ácidos principalmente son acético, fórmico o levulínico que se disuelven en la fase liquida del proceso. Una vez que se recircula el agua de proceso estos ácidos catalizan las reacciones de deshidratación y descarboxilación de la biomasa fresca y como resultado de esto las relaciones H/C y O/C disminuyen aún más, es decir, existe mayor cantidad de carbono en el biocombustible obtenido y por lo tanto existe un incremento del PCS. El incremento del contenido de

carbono y la disminución de las relaciones H/C y O/C del biocombustible obtenido por recirculación de agua en este trabajo se pueden observar en la Tabla 3.7.

Un incremento de PCS también es reportado por Kambo, Minaret, y Dutta (2017) en su trabajo cuando se adiciona ácido acético en el proceso de torrefacción húmeda. Estos autores señalan que una adición de ácido acético cataliza las reacciones de deshidratación y descarboxilación del miscanthus bajo condiciones hidrotérmica. (p.7)

También, Stemann, Putschew y Ziegler (2013) señalan que los acidos órganicos presentes en la fase acuosa de la torrefacción húmeda también cataliza la formación de hidroximetilfulfural (HMF), el mismo que se obtiene a partir de fructosa que a su vez es producto de la hidrólisis de la celulosa. El HMF formado puede polimerizarse como carbón o nuevas sustancias sólidas o también a su vez puede rehidratar formando ácido levulínico y fórmico. Las nuevas sustancias sólidas o el carbón formado a partir de HMF también contribuyen al aumento del PCS. (pp. 142-144)

Por otro lado, Uddin, Reza, Lynam y Coronellaa, (2014) y también Stemann, Putschew y Ziegler (2013); reportan resultados similares a los obtenidos en este trabajo. Estos investigadores señalan que existe un incremento del PCS cuando se recircula el agua de proceso. El incremento del PCS es significativo cuando se recircula el agua del proceso hasta 5 veces, luego de estas recirculaciones el incremento del PCS ya no es significativo. (p. 142; 1311)

#### 3.3.4. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el rendimiento másico del biocombustible

El rendimiento másico tiende a disminuir con la recirculación del agua para una determinada relación de temperatura-tiempo. En la Figura 3.22 se observa que para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos el rendimiento másico disminuye de 57,4% a 56,9% en la tercera recirculación de agua, la disminución es del 0,5%. Mientras que para una temperatura de 270 °C y un tiempo de 9 minutos el rendimiento másico disminuye de 53,8% a 52,8% en la tercera recirculación de agua, la disminución es del 1%. En la Tabla 3.8 se muestra que las variaciones antes descritas no son estadísticamente significativas.

La disminución del rendimiento másico del biocombustible se debe a que las velocidades de reacción de la deshidratación y descarboxilación aumentan con la recirculación del

83

agua, como se discutió anteriormente; por lo que se esperaría tener un rendimiento másico menor cada vez que se recircula el agua, sin embargo esta tendencia no se observa en este trabajo.



Figura 3.22. Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con el rendimiento másico. (Fuente: Propia)

Por otro lado, algunos autores como Stemann, Putschew y Ziegler (2013) y también Uddin, Reza, Lynam y Coronellaa (2014) reportan en sus trabajos que existe un aumento del rendimiento másico entre 2%-3% y 5%-10%, respectivamente cuando se recircula el agua de proceso. Este aumento en el rendimiento másico lo atribuyen a que las sustancias formadas por la polimerización de los compuestos presentes en la fase líquida y algunos azúcares producto de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa se depositan en la superficie y en los poros del biocombustible. Como producto de esta deposición la masa del biocombustible sólido se incrementa y por ende también se incrementa el rendimiento másico. Estos autores también señalan que la cantidad de materia que se puede depositar en el biocombustible sólido está sujeta a varias condiciones, entre ellas la porosidad del biocombustible y las condiciones de equilibrio que existan entre la fase sólida y liquida. Estos autores señalan que el aumento del rendimiento másico se evidencia en la primera recirculación de agua y para las posteriores recirculaciones el rendimiento másico no presenta una variación significativa. (pp. 143-145;1310-1312)

En este trabajo la recirculación del agua no afecta significativamente el rendimiento másico, por este motivo se puede asumir que una parte de las sustancias sólidas, producto de la

polimerización, y los azúcares formados durante el proceso se depositan en la superficie y en los poros del biocombustible alcanzando un equilibrio. En este caso las condiciones de temperatura, tiempo, presión, pH, entre otras, fueron las óptimas para alcanzar el equilibrio y contribuya a que el rendimeinto másico no varie con la recirculación del agua.

Para obtener mayor información acerca del equilibrio que se produce entre la fase líquida y sólida del proceso de torrefacción húmeda se podría realizar un análisis de las sustancias que se encuentran presentes en el agua del proceso después de cada recirculación, y también una microscopía electrónica del biocombusitble que muestre su superficie y sus poros, sin embargo estos análisis no fueron objeto del presente estudio.

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de pH y de conductividad eléctrica del agua recirculada. Se observa que el pH no varía significativamente entre cada recirculación del agua. En cambio la conductividad eléctrica se incrementa hasta 1,6 veces más en la tercera recirculación de agua.

Tiempo [min]	Recirculación [-]	рН [-]	Conductividad [µS/cm]
51	0	4,50	9,88
51	1	4,62	13,42
51	2	4,60	15,10
51	3	4,70	15,47
9	0	4,64	9,34
9	1	4,80	12,25
9	2	4,91	13,53
9	3	4,80	14,01
Agua destilada		5,80	0,50
	Tiempo           [min]           51           51           51           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9           9	Tiempo         Recirculación           [min]         [-]           51         0           51         1           51         2           51         3           9         0           9         1           9         2           9         3           9         3           9         3	Tiempo [min]         Recirculación [-]         pH           51         0         4,50           51         1         4,62           51         2         4,60           51         3         4,70           9         0         4,64           9         1         4,80           9         2         4,91           9         3         4,80           9         3         5,80

Tabla 3.9. Valores de pH y conductividad eléctrica del agua de recirculación.

(Fuente: Propia)

Uddin *et al.*, (2014), y también Stemann *et al.*, (2013) reportan en sus trabajos que el pH disminuye hasta la segunda y tercera recirculación de agua, respectivamente. Luego de dichas recirculaciones el pH del agua no varía significativamente. También estos autores señalan que la variación del pH coincide con el incremento del rendimiento másico. Cuando el pH disminuye el rendimiento másico se incrementa, mientras que cuando el pH no varía significativamente el rendimiento másico tampoco lo hace. (p. 1311; 6)

En este trabajo el pH del agua recirculada no varía significativamente por enden el rendimiento másico tampoco varía, este resultado coincide con las observaciones de Uddin *et al.*, (2014) y Stemann *et al.*, (2013) en sus trabajos. (p. 1311; 6)

Por otro lado, la alta conductividad eléctrica del agua de recirculación indica la presencia de sustancias iónicas orgánicas e inorgánicas en la misma. Weiner *et al.*, (2014) en su trabajo señala que las sustancias iónicas disueltas en el agua son básica carboxilatos que se producen por la descomposición de la celulosa y hemicelulosa y también pueden ser algunas sales inorgánicas que se encuentran presentes en los extratos de la biomasa. Además, estos autores señalan que estas sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas en el agua puede catalizar las reacciones de la torrefaccíon húmeda. (pp. 2168-2169)

También, Weiner *et al.*, (2014) reportan en su trabajo que la conductividad eléctrica aumenta 1,7 veces entre la primera y la tercera recirculación; y 2,5 veces para la quinta recirculación, este comportamiento es similiar al encontrado en este trabajo, donde para la tercera recirulación la conductividad eléctrica aumenta 1,6 veces respecto a la recirculación cero. (pp. 2168-2169)

### 3.3.5. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el rendimiento energético del biocombustible

El rendimiento energético de biocombustible obtenido por torrefacción húmeda cuando se recircula el agua del proceso aumenta como se observa en la Figura 3.23.



Figura 3.23. Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con el rendimiento energético. (Fuente: Propia)

Para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos el rendimiento energético aumenta de 69,6% a 91,8% en la tercera recirculación. Mientras que para una temperatura de

270 °C y un tiempo de 9 minutos el rendimiento energético aumenta de 71,5% a 98,8% en la tercera recirculación de agua. El incremento del rendimiento energético de biocombustible, al ser una propiedad compuesta, se produce gracias al aumento del PCS del biocombustible y no por el incremento del rendimiento másico que como se analizó anteriormente este no varía significativamente con las recirculaciones de agua. El análisis estadístico ANOVA de la Tabla 3.8.

Kambo, *el at.*, (2017) y Weiner, *et al.*, (2014), reportan en sus trabajos un incremento del rendimiento energético de hasta el 20% cuando se recircula el agua del proceso. Estos autores mencionan que la recirculación del agua tiene un efecto significativo sobre esta variable. Un resultado similar también se obtuvo en este trabajo en el cual el rendimiento energético aumento hasta un 27% en la tercera recirculación del agua. (p. 7; 2168)

#### 3.3.6. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre la naturaleza hidrofóbica del biocombustible

En la Figura 3.24 se muestra como varía la humedad de equilibrio del biocombustible respecto a la temperatura-tiempo y la recirculación del agua. Se observa que para una determinada relación de temperatura-tiempo la humedad de equilibrio disminuye con la recirculación del agua. Para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos la humedad de equilibrio disminuye de 1,7% a 0,6% en la tercera recirculación de agua. Mientras que para una temperatura de 270 °C y un tiempo de 9 minutos la humedad de equilibrio disminuye de 1,4% a 0,2% en la tercera recirculación de agua. Para los dos casos la humedad de equilibrio disminuye en aproximadamente 1,2%. Las variaciones antes descritas son estadísticamente significativas de acuerdo al ANOVA mostrado en la Tabla 3.8.

La disminución de la humedad de equilibrio y por ende el aumento de la naturaleza hidrofobicidad del biocombustible a medida que se recircula el agua del proceso se debe, como se explicó anteriormente, a que las velocidades de reacción de la deshidratación y descarboxilación aumentan por la presencia de sustancias ácidas en el agua de recirculación. Mediante las reacciones de deshidratación y descarboxilación se eliminan principalmente grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) que son altamente hidrofílico. Al eliminar los grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) el agua presente en el ambiente no pueden ligarse fácilmente a la superficie del biocombustible (Uddin, Reza, Lynam, & Coronellaa, 2014, p. 1313)



Figura 3.24. Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con la naturaleza hidrofóbica. (Fuente: Propia)

### 3.3.7. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el contenido de cenizas del biocombustible

Para una determinada relación de temperatura-tiempo el contenido de cenizas aumenta con la recirculación del agua. Para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos el contenido de cenizas aumenta de 4,5% a 6,7% en la tercera recirculación de agua. Mientras que para una temperatura de 270 °C y un tiempo de 9 minutos el contenido de cenizas aumenta de 3,7% a 6,1% en la tercera recirculación de agua. Para los dos casos el contenido de cenizas aumenta en aproximadamente 2,3%. Este comportamiento se puede observar en la Figura 3.25. Además, estas variaciones son estadísticamente significativas.



Figura 3.25. Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con el contenido de cenizas. (Fuente: Propia)
El aumento del contenido de cenizas cuando se recircula el agua se debe principalmente a la re-deposición de los elementos inorgánicos presentes en la fase acuosa sobre la estructura porosa del biocombustible y a la no lixiviación en el agua de algunos compuestos inorgánicos presentes en la biomasa. La re-deposición de sustancias sobre el biocombustible se produce para cumplir el equilibrio entre la fase sólida y acuosa de la torrefacción húmeda. Cuando se recircula el agua el contenido de sustancias orgánicas e inorgánicas aumentan en la fase acuosa, por lo tanto, para cumplir con el equilibrio sólidolíquido estas sustancias vuelven a depositarse sobre la estructura porosa del biocombustible. Además, por el incremento de sustancias orgánicas e inorgánicas en agua, algunos compuestos inorgánicos presentes en la biomasa no lixivian. Un comportamiento similar al de este trabajo lo reportan Kambo *et al.*, (2017) y Kabaday *et al.*, (2017) en sus estudios. Estos autores reportan que el contenido de cenizas aumenta hasta un 2% en la cuarta recirculación de agua respecto a la recirculación cero. (p.9; 92)

## 3.3.8. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el contenido de material volátil del biocombustible

Con la recirculación del agua las velocidades reacción de deshidratación y descarboxilación aumentan por lo que se esperaría tener un contenido de material volátil menor, sin embargo en este estudio este no es el caso, como se observa en la Figura 3.26.



Figura 3.26. Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con el contenido de material volátil. (Fuente: Propia)

Si bien el contenido de material volátil disminuye, esta reducción no es significativa y se debe, como se explicó anteriormente, a que las sustancias disueltas en el agua polimerizan y se depositan en la superficie y en la estructura porosa del biocombustible. Las sustancias que polimerizan pueden formar parte del material volátil del biocombustible. Por esta razón el contenido de material volátil no varía significativamente con la recirculación del agua.

El contenido de sólidos volátiles tiende a disminuir con la recirculación del agua, como se observa en la Figura 3.26. Para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos el contenido de sólidos volátiles disminuye de 60,6% a 58,8% en la segunda recirculación de agua. Mientras que para una temperatura de 270 °C y un tiempo de 9 minutos el contenido de material volátil disminuye de 51,6% a 50,6% en la tercera recirculación de agua, y sin embargo estas variaciones no son estadísticamente significativas.

Stemann *et al.*, (2014) reportan que en el agua de recirculación está compuesta por ácidos orgánicos, sustancias intermedias y otras sustancias no identificadas que son producto de la descomposición de la biomasa. Dentro de las sustancias intermedias encontradas se tiene fenol, HMF, furfural y glucosa las mismas que pueden polimerizar en carbón o en otras sustancias que al depositarse sobre el biocombustible pueden aportan al contenido de material volátil del mismo. Las sustancias no identificadas también pueden presentar un comportamiento similar al antes descrito para las sustancias intermedias y pueden aportar al contenido de material volátil del biocombustible (p.143)

## 3.3.9. Evaluación del efecto de la recirculación del agua sobre el contenido de carbón fijo del biocombustible

A lo contario que sucede con el contenido de material volátil, al incrementarse las velocidades de reacción de la deshidratación y descarboxilación con la recirculación del agua, se esperaría tener un contenido de carbón fijo mayor, sin embargo este no es el caso. Como se explicó anteriormente, el biocombustible puede presentar un equilibrio con la fase acuosa de la torrefacción húmeda para todas las recirculaciones de agua y por lo tanto no puede existir variación del contenido de carbón fijo cuando se recircula el agua.

En este trabajo se observó que para una determinada relación de temperatura-tiempo el contenido de carbón fijo tiende a disminuir con la recirculación del agua. Para una temperatura de 216 °C y un tiempo 51 minutos el contenido de carbón fijo disminuye de 35,0% a 34,0%. Mientras que para una temperatura 270 °C y un tiempo de 9 minutos el

90

contenido de carbón fijo disminuye de 44,7% a en la tercera recirculación de agua. 43,2% en la tercera recirculación de agua como se observa en la Figura 3.27. Esta disminución es de máximo el 1,5%, sin embargo estas variaciones no son estadísticamente significativas.



**Figura 3.27.** Interacción de la temperatura–tiempo y recirculación del agua con el contenido de carbón fijo. (Fuente: Propia)

La literatura a cerca de la variación del contenido de material volátil y carbón fijo con la recirculación del agua es limitada, motivo por el cuál no se puede realizar ninguna comparación con otro estudio.

## 3.3.10. Relación entre el contenido de materia volátil y carbón fijo con el poder calórico superior del biocombustible

En el apartado 3.2.10 se estableció una relación entre el PCS, contenido de material volátil y carbón fijo para el biocombustible obtenido a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de residencia. Al buscar una relación similar para el biocombustible obtenido con la recirculación del agua; se encontró que los datos experimentales no se ajustan satisfactoriamente al modelo propuesto por Nhuchhen y Afzal (2017) en su trabajo. La expresión que se encontró para este caso es la siguiente con un r<sup>2</sup> de 80%:

PCS = 0,1678 x MV + 0,4409 x CF [MJ/kg] Ecuación 3.2 La correlación de la Ecuación 3.2 con los datos experimentales es muy baja. En la Figura 3.28 se muestra como varía el PCS experimental respecto al PCS calculado con la Ecuación 3.2. El error que presenta el PCS calculado es de hasta el ±20%, respecto al experimental.



Figura 3.28. Desviación del PCS experimental respecto al PCS teórico. (Fuente: Propia)

Kieseler, Neubauer y Zobel (2013) mencionan en su trabajo que las correlaciones del PCS con el análisis proximal (contenido de material volátil, carbón fijo y cenizas) en algunos casos se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales y otras no. Esto se debe a la variabilidad que existe en la composición y estructura del biocombustible. Estos autores también sugieren que debido a la variabilidad de la composición y estructura del biocombustible, la mejor forma de estimar el PCS es mediante una correlación con el análisis elemental (contenido de C, H, O, N. S). (p. 912-916)

En la Figura 3.29 se muestra un esquema de cómo se encuentra constituido el biocombustible. En este esquema se observa que se puede tener un alto contenido de carbón a pesar de tener el mismo contenido de material volátil y carbón fijo. Esto se debe a que una mayor parte del material volátil aporta al contenido de carbón.

Humodod total	Humedad superficial		
	Humedad higroscópica		
Materia	Cenizas		
mineral	Material mineral volátil	Motorial Valátil	
Carbón Dura	Material orgánica volátil		
Carbon Pulo	Carbór	n Fijo	

Figura 3.29. Esquema de fracciones de la composición del biocombustible. (Fuente: Propia)

El aumento del PCS con la recirculación del agua, a pesar que el contenido de material volátil y carbón fijo no varía significativamente, se debe a que la materia orgánica volátil se incrementa con la recirculación del agua. Al aumentar el contendido de materia orgánica volátil aumenta el contenido de carbón y este último elemento esta correlacionado de forma directa con el PCS del biocombustible. (Kieseler, Neubauer, & Zobel, 2013, pp. 915-916)

El aumento del contenido del material orgánica volátil, que es la fracción de la materia volátil que aporta directamente al contenido de carbón se debe a que sustancias como el ácido acético, glucosa, HMF, entre otros, que presentan un PCS de 14,6 MJ/kg, 15,6 MJ/kg y 22,2 MJ/kg, respectivamente pueden depositarse en la superficie o en la estructura porosa del biocombustible, o su vez estas mismas sustancias pueden polimerizar en forma de carbón u otros productos de mayor PCS que aportan al contenido de carbón fijo y/o de material volátil de biocombustible. Como resultado de lo mencionado anteriormente el PCS del biocombustible puede aumentar. (Uddin, Reza, Lynam, & Coronellaa, 2014, pp. 1311-1312)

## 3.4. Análisis energético y económico del proceso de obtención del biocombustible sólido en laboratorio

## 3.4.1. Análisis energético y económico para el biocombustible obtenido en el laboratorio a diferentes condiciones de operación del reactor

En la Tabla 3.10 se muestra la energía eléctrica gastada para la obtención del biocombustible a diferentes condiciones de operación. Además, se muestra la energía bruta que puede suministrar el biocombustible obtenido.

Temperatura [ °C]	Tiempo Rx [min]	Molienda [MJ/kg CC seca]	Reactor [MJ/kg CC seca]	Secado [MJ/kg CC seca]	Pérdida en el reactor [MJ/kg CC seca]	Total de energía [MJ/kg CC seca]	PCS [MJ/kg CC seca]
188	30	1,20	41,30	18,24	3,11	57,60	14,06
200	15	1,20	34,05	18,24	2,74	50,72	14,98
200	45	1,20	50,79	18,24	4,09	66,11	14,87
230	9	1,20	40,74	18,24	3,82	56,34	13,08
230	30	1,20	54,00	18,24	5,02	67,98	12,52
230	51	1,20	67,53	18,24	6,33	80,62	11,68
260	15	1,20	49,67	18,24	5,30	63,79	12,81
260	45	1,20	65,30	18,24	6,97	77,75	11,54
272	30	1,20	72,56	18,24	8,13	83,85	10,77

Tabla 3.10. Energía gastada para la obtención del biocombustible sin recirculación de agua.

En la Tabla 3.10 se puede observar que el mayor consumo de energía es por parte del reactor seguido por el proceso de secado y molienda. También, se observa que las pérdidas a través de la tapa del reactor representan entre de un 4% al 8% del total de la energía que se necesita para obtener el biocombustible, por lo que no pueden ser despreciadas. De igual manera, se observa que el proceso de secado del biocombustible impacta entre un 20% y 30% en el consumo total de energía.

Para todas las condiciones de operación del reactor, la energía que se necesita para la obtención del biocombustibles es mucho mayor a la energía que puede suministrar el biocombustible obtenido. Dependiendo de las condiciones del proceso se necesita hasta 6,7 veces más energía para obtener el biocombustible. Li, Diederick, Flora y Berge (2013) reportan en su estudio que el balance energético para la obtención de un biocombustible por torrefacción húmeda mediante un proceso batch es negativo. También, Marchetti (2013) reporta en su estudio que la energía que se necesita para obtener un biocombustible a partir de desperdicios de alimentos en un proceso batch es hasta 4 veces mayor que la energía que puede suministrar el biocombustible obtenido. (pp. 2489-2490 ;150-152)

Por otro lado, McGaughy y Reza (2017) señalan en su estudio que el procceso de torrefacción húmeda presenta un balance energético positivo cuando la energía de enfriamiento del reactor es recuperada. En este caso, la energía que puede suministar el biocombustible obtenido es hasta 4,9 veces mayor a la energía que se requiere para obtener el mismo. (pp. 7-8)

El análisis económico para la obtención del biocombustible por torrefacción húmeda en el laboratorio se presenta en la Tabla 3.11.

94

Tempera tura [ ºC]	Tiempo [min]	Molienda [\$/kg CC seca]	Reactor [\$/kg CC seca]	Secado [\$/kg CC seca]	Costo de producción [\$]	Precio de venta [\$]
188	30	0,5	16,22	7,16	7,69	1,11
200	15	0,5	13,37	7,16	6,77	1,13
200	45	0,5	19,95	7,16	8,89	1,11
230	9	0,5	16,00	7,16	7,62	0,99
230	30	0,5	21,05	7,16	9,25	0,95
230	51	0,5	26,53	7,16	11,01	0,88
260	15	0,5	19,51	7,16	8,75	0,88
260	45	0,5	25,65	7,16	10,73	0,79
272	30	0,5	28,50	7,16	11,65	0,71

 Tabla 3.11. Costo de producción y venta del biocombustible obtenido sin recirculación de agua

Para el análisis se tomó en cuenta el valor del kWh de 0,141 dólares que es el precio de la energía en el Distrito Metropolitano de Quito para el sector industrial sin demanda. Para el precio de venta del biocombustible, se tomó en cuenta el precio internacional referencial de 5,06 \$/kg. (Jirka & Tomlinson, 2014, p. 20)

Al igual que el balance energético, el balance económico para la obtención del biocombustible a nivel de laboratorio también es negativo. Dependiendo de las condiciones de operación del reactor, producir el biocombustible en laboratorio demanda un costo de 6 a 16 veces más que el costo de venta del biocombustible.

Erlach, Wirth y Tsatsaronis (2011) menciona en su trabajo que el proceso de torrefacción húmeda es económicamente viable cuando se recircula el agua del proceso y se recupera la energía contenida en el reactor. También estos autores sugieren que el proceso de torrefacción húmeda sea continuo para que exista un mejor aprovechamiento de la energía recuperada. Sin embargo, estos autores señalan que la tecnología de torrefacción húmeda para un proceso continuo tiene un alto cosoto y aún no esta totalemte desarrollada. (p. 509-512)

## 3.4.2. Análisis energético y económico para el biocombustible obtenido en el laboratorio cuando se recircula el agua de proceso

La energía gastada para la obtención del biocombustible cuando se recircula el agua de proceso en un reactor batch y la energía que puede suministrar el biocombustible se muestra en la Tabla 3.12

Temp. [ ℃]	Tiemp. [min]	Recir [-]	Molienda [MJ/kg CC seca]	Reactor [MJ/kg CC seca]	Secado [MJ/kg CC seca]	Pérdida en el reactor [MJ/kg CC seca]	Total de energía [MJ/kg CC seca]	PCS [MJ/kg CC seca]
216	51	0	1,2	61,95	18,24	5,43	75,94	12,68
216	51	1	1,2	64,74	18,24	5,67	78,49	13,28
216	51	2	1,2	64,74	18,24	5,67	78,49	14,70
216	51	3	1,2	64,95	18,24	5,43	78,94	16,72
270	9	0	1,2	51,35	18,24	5,71	65,06	13,02
270	9	1	1,2	55,26	18,24	6,14	68,53	13,92
270	9	2	1,2	55,26	18,24	6,14	68,53	15,22
270	9	3	1,2	55,26	18,24	6,14	68,53	18,00

Tabla 3.12. Energía gastada para la obtención del biocombustible con recirculación de agua

La Tabla 3.12 muestra que el balance energético para la obtención del biocombustible sigue siendo negativo cuando se recircula el agua del proceso en un proceso batch, sin embargo la cantidad de energía que puede suministrar el biocombustible aumenta, esto gracias a que con la recirculación del agua se catalizan las reacciones de deshidratación, descarboxilación, condensación y polimerización y como consecuencia el PCS del biocombustible aumenta, como se explicó en el apartado 3.3.3. Cuando se recircula el agua del proceso, se necesita entre 4,5 y 6 veces más energía para obtener el biocombustible. Con la recirculación del agua se ha logrado reducir la relación entre la energía gasta y la energía suministrada por el biocombustible de un 20% al 25%, respecto al proceso donde no se recircula el agua.

Cuando se recircula el agua en un proceso batch, el agua cataliza las reacciones que se llevan a cabo en la torrefacción húmeda y el PCS se incrementa para cada recirculación, pero el contenido energético del agua no es aprovechado por tal razón la energía total que se necesita para obtener el biocombustible es similar en cada recirculación. El contenido energético del agua podría ser recuperado si se opera de manera continua como Erlach, Wirth y Tsatsaronis (2011) mencionan en su trabajo (p. 509-512)

Sin embargo, aún si no se recupera el contenido energético del agua, la recirculación del agua en un proceso batch es beneficioso energéticamente ya que aumenta el PCS del biocombustible en cada recirculación.

Temp [°C]	Tiemp [min]	Recir [-]	Molienda [\$/kg CC seca]	Reactor [\$/kg CC seca]	Secado [\$/kg CC seca]	Costo de produc ción [\$]	Costo de venta [\$]
216	51	0	0,5	26,33	7,16	11,31	1,11
216	51	1	0,5	25,43	7,16	10,66	0,99
216	51	2	0,5	25,43	7,16	10,66	0,95
216	51	3	0,5	24,33	7,16	10,31	0,94
270	9	0	0,5	22,17	7,16	10,96	0,88
270	9	1	0,5	21,70	7,16	9,46	0,88
270	9	2	0,5	21,70	7,16	9,46	0,79
270	9	3	0,5	21,70	7,16	9,46	0,71

 Tabla 3.13. Costo de producción y venta del biocombustible obtenido con recirculación de agua

El análisis económico para la obtención del biocombustible en el laboratorio por torrefacción húmeda cuando se recircula el agua del proceso se muesta en la Tabla 3.13. Se observa que al igual que el balance energético, el balance económico para la obtención del biocombustible a nivel de laboratorio también es negativo. Producir el biocombustible en laboratorio demanda un costo de 8 a 13 veces más que el costo de venta del biocombustible, estos valores son similares a los obtenidos cuando no se recircula el agua y esto se debe a que para el análisis económico se consideró un precio estándar para la venta del biocombustible sin importar el PCS que este presenta. En general, el costo de venta del venta del biocombustible se incrementa cuando este presenta un PCS mayor.

Con los resultados de los análisis energéticos y económicos mostrados anteriormente, se puede decir que es importante la recuperación de energía en el proceso de torrefacción húmeda, principalmente la recuperación de la energía del agua del proceso, para que esta tecnología sea viable energéticamente y económicamente. También, cabe mencionar que un análisis energético y exergético con más detalle ayudaría a determinar con precisión donde se debe recuperar la energía y dónde se debe utilizar la energía recuperada.

# 3.5. Diseño preliminar de un sistema integral para la obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda y el secado del grano del cacao

#### 3.5.1. Diagrama y descripción del proceso

Para simular el proceso de torrefacción húmeda en ASPEN PLUS ® se toma como

referencia el diagrama propuesto por Erlach (2014) en su trabajo. Este diagrama se asemeja a una planta piloto que procesaba turba en un reactor continuo que operó en Suecia entre año 1954 y 1964. La operación exitosa de la planta piloto de procesamiento de turba durante 10 años demostró la viabilidad técnica del diseño del proceso. El diagrama de este proceso. (p. 113)

En forma general, el proceso que propone por Erlach (2014) para la obtención de un biocombustible a partir de biomasa consta de 6 etapas. La primera el precalentamiento y presurización de la suspensión de biomasa alimentada hasta alcanzar las condiciones de reacción. La segunda el proceso de torrefacción húmeda que lleva a cabo en un reactor de alta presión. La tercera el enfriamiento y despresurización de la suspensión de biocombustible formado en el reactor. La cuarta la deshidratada mecánica de la suspensión de biocombustible. La quinta el secado térmico del biocombustible para luego producir pellets, y por último el tratamiento aeróbico del agua que no se recircula, y también la oxidación gas que se obtiene en el reactor, para luego ser desechado a la atmósfera.

El presente trabajo se realizó algunas modificaciones al proceso propuesto por Erlach (2014). No se tomó en cuenta el tratamiento aeróbico del agua del proceso que no se recircula, la peletización y la oxidación del gas que sale del reactor ya que no fue objeto de este estudio. Sin embargo, para este estudio se adicionó el proceso de secado del grano del cacao.

El diagrama de la Figura 3.30 muestra el proceso integral para la obtención del biocombustible y el secado del grano de cacao propuesto en este trabajo. En este diagrama se observa que la CC húmeda se mezcla con el agua del proceso que se recircula para formar una suspensión de relación CC : agua de 1 a 10 (MIX1). Luego, esta suspensión se presuriza y se precalienta en varias etapas. Los intercambiadores de calor (EXCHAN1 Y EXCHAN2) solo se emplean a temperaturas inferiores a 100 °C, ya que la descomposición de la biomasa y la condensación de las sustancias similares al alquitrán del biocombustible pueden causar incrustaciones en estos equipos.

Para elevar la temperatura de la suspensión de biomasa por encima de los 100 °C se precalienta mezclando con el vapor recuperado a diferentes temperaturas resultado del enfriamiento y la despresurización de la suspensión del biocombustible. Los niveles de presión de las primeras tres etapas de despresurización (TANK1, TANK2 y TANK3) se eligen para que la cantidad total de vapor recuperado en cada etapa se pueda utilizar en -

98



Figura 3.30. Diagrama de proceso propuesto para la torrefacción húmeda y el secado del grano de cacao. (Fuente: Propia)

el respectivo precalentador de mezcla. El vapor de agua adicional requerido para alcanzar la temperatura de reacción es producido por una caldera donde se combustiona biocombustible seco.

El reactor de torrefacción húmeda trabaja a una temperatura de 216 °C o 270 °C, dependiendo del caso y a una presión 1 bar mayor a la presión de saturación a dicha temperatura. Este comportamiento se observó en la obtención del biocombustible a nivel de laboratorio en un reactor batch. Luego que se lleva a cabo el proceso de torrefacción húmeda en el reactor se obtiene una suspensión de biocombustible que es deshidratada mecánicamente (FILTER) a un contenido de agua del 40%. El agua de filtro prensa se recupera para formar la suspensión de biomasa (MIX1), el resto de agua se enfría hasta 40 °C. Posteriormente el biocombustible se seca hasta alcanzar un contenido de agua del 10% empleado un secador de baja temperatura (SECADOR1). Para este fin, el aire que se va utilizar en el secado se calienta hasta 90 °C con vapor de agua producto del proceso de despresurización y enfriamiento de la suspensión del biocombustible (EXCHAN4). Por último, después del proceso de secado térmico se obtiene el biocombustible seco.

Los subproductos gaseosos (80) del reactor de torrefacción húmeda consisten principalmente en vapor de agua y CO<sub>2</sub>. La energía contenida en esta corriente se utiliza para precalentar el agua de alimentación de la caldera (QUEMADOR1). En la caldera (QUEMADOR1) se genera vapor que se utiliza posteriormente en el proceso para alcanzar las condiciones de operación en el reactor. La energía adicional que requiere el agua para alcanzar las condiciones deseas se obtiene quemando el biocombustible obtenido a partir de CC.

Por otro lado, el secado del grano del cacao se lleva a cabo en un secador conectivo de baja temperatura (SECADOR2). El aire caliente que se utiliza en este proceso se obtiene de una caldera (QUEMADOR2) que también quema el biocombustible obtenido a partir de CC.

#### 3.5.2. Características y supuestos de las corrientes de alimentación

#### 3.5.2.1. Aire

Se supone aire a 25 °C a 1,013 bares de presión y 80% de humedad relativa, esto de acuerdo a las estadísticas anuales de las condiciones climáticas para la provincia del Oro.

#### 3.5.2.2. Biomasa, biocombustible y cenizas

Las fracciones secas de biomasa, biocombustible y cenizas se modelan en ASPEN PLUS® como sólidos no convencionales, caracterizados por su composición elemental, proximal sulfural, poder calórico superior y capacidad calórica.

Para el cálculo de la capacidad de calórica de los sólidos secos se utiliza la siguiente correlación:

Cp= a x T + b Ecuación 3.3

Donde:

T: es la temperatura [K] a y b: son constantes

En la Tabla 3.14 se muestra las constantes que se utiliza para el cálculo de la capacidad calórica de la biomasa, biocombustible y cenizas

Tabla 3.14. Constantes para correlación de la capacidad calórica

	BIOMASA	BIOCOMBUSTIBLE	CENIZA
a [kJ/kg/K2]	0,0039	0,0025	0,00029
b [kJ/kg/K]	0,5572	0,5517	0,67312
a [kJ/kg/K2] b [kJ/kg/K]	0,0039 0,5572	0,0025 0,5517	0,00029

(Fuente: Erlach, 2014)

Los valores del poder calórico superior, composición elemental, proximal y sulfural son los que se obtuvieron en este trabajo. En la Tabla 3.15 de muestra un resumen de estos análisis.

Tabla 3.15. Resumen de la composición proximal, elementa y PCS que se utilizan en la simulación

DESCRIPCIÓN	СС	216 °C	270 °C
ANALISIS ELEMENTAL			
Cenizas	8,9	6,7	6,1
Carbón	45,3	71,9	80,4
Hidrógeno	5,5	6,0	6,3
Nitrógeno	2,3	1,0	1,0
Azufre	0,21	0,0	0,0
Oxígeno	37,79	14,4	6,2

(Fuente: Propia)

DESCRIPCIÓN	СС	216 °C	270 °C
ANALISIS PROXIMAL			
Humedad	85,0	100,0	100,0
Carbón Fijo	24,3	34,0	43,2
Material Volátil	66,8	59,3	50.9
Cenizas	8,9	6,7	6,1
OTROS DATOS			
PCS [MJ/KG]	18,2	29,4	34,1
<b>RENDIMIENTO MÁSICO</b>	100,0	56,9	52,8

**Tabla 3.5.** Resumen de la composición proximal, elementa y PCS que se utilizan en la simulación. (continuación...)

(Fuente: Propia)

#### 3.5.2.3. Grano de cacao

El cacao se modela en ASPEN PLUS ® como un sólido no convencional, caracterizados por su composición genenal, capacidad calórica y densidad.

Se asume una composición genenal de un elemento al 100% y una capacidad calórica y densidad en función de la humedad del grano de cacao según las siguientes correlaciones: (Villamizar & Hernández, 2004, p. 10)

d= 0,882 + 0,0044 x M Ecuación 3.4

Cp= 0,4156 + 0,4340 x M Ecuación 3.5

Donde: d: es la densidad [g/cm<sup>3</sup>] Cp: es la capacidad calórica [Kcal/kgC] T: es la temperatura [K]

#### 3.5.2.4. Materia Orgánica Residual (TOM)

La materia orgánica residual se modela como un elemento convencional definido por el usuario, y las propiedades se determinan mediante el método UNIFAC. Se asume que la TOM en su totalidad es hidroximetilfulfural (HMF)

# 3.5.3. Métodos para la determinación de las propiedades termofísicas de los compuestos convencionales en la simulación

El método más adecuado para determinar las propiedades termofísicas de los compuestos convencionales en la simulación de la torrefacción húmeda es el NRTL-HOC ya que las corrientes líquidas y el vapor flash recuperado en el proceso contienen pequeñas cantidades de ácido acético, fórmico y CO<sub>2</sub> disuelto. El método NRTL-HOC se recomienda para mezclas que contienen ácidos carboxílicos como el ácido acético o fórmico. (Erlach, 2014, pp. 62-63)

Por otro lado, la solubilidad del CO<sub>2</sub> se calcula mediante la ley de Henry, la misma que se aplica para soluciones ácidas con valores de pH por debajo de 5. En el trabajo experimental se encontró que el valor de pH del agua de proceso oscilaba entre 4,5-4,9, por lo que este modelo es el adecuado para estimar sus propiedades. La constante de Henry dependiente de la temperatura se calcula con los coeficientes de la base de datos de NRTL-RK. (Erlach, 2014, pp. 62-63)

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas del agua pura se utiliza el método STEAMNBS.

Los métodos antes descritos fueron validados con valores experimetales por Erlach (2014). Erlach (2014) en su trabajo encontró que los valores obtenidos en la simulación presentaban variaciones mínimas (6%-10%) respectos a los valores encontradas experimentalmente. (p. 63-64)

#### 3.5.4. Capacidad de la planta

Para determinar la capacidad de la planta de torrefacción húmeda se tomó en cuenta la producción promedio del cacao seco de la provincia del Oro para el año 2016, la cual fue aproximadamente de 7711 toneladas. Si se toma en cuenta que 1 kg de cacao seco se obtiene a partir de 3 kg de pulpa de cacao y 1 kg de pulpa de cacao se obtiene a partir de 5 kg de CC como sugiere Rosero y Toapanta (2008) en su estudio, se tiene que la provincia del Oro generó 23,1 millones de toneladas de CC en el año 2016. Si se considera que la planta de torrefacción húmeda trabaja 24 horas al día, 11 meses al año se tiene que la capacidad de procesamiento debe ser de 13,3 toneladas de CC por hora. (ESPAC&INEC, 2016)

#### 3.5.5. Modelos y supuestos para las unidades de proceso

#### 3.5.5.1. Intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor se modelan utilizando el método corto (Shortcut). En la simulación se especificó la temperatura mínima de aprovechamiento 10 °C, la fracción de vapor del fluido caliente a la salida 0 y el coeficiente global de transferencia de calor constante de 1500 W/m<sup>2</sup>K. Estos parámetros se utilizaron para los cuatro intercambiadores de calor EXCHAN1, EXCHAN2, EXCHAN3 y EXCHAN4. (Erlach, 2014, pp. 107)

#### 3.5.5.2. Bombas

Bloess (2011) en su estudio señala que las bombas más adecuadas para el bombeo de suspensiones son las de tipo pistón. Estos equipos son capaces de bombear suspensiones con un contenido de agua mayor al 30%. Las presiones de descarga de estas bombas son menores a 35 bares. Las eficiencias de estas bombas son de aproximadamente 45%. (p.145)

Para modelar las bombas que transportan la suspensión de biomasa se utilizó como datos de ingreso la eficiencia de la bomba 45% y la presión de descarga. Para la bomba que transporta agua se asume una eficiencia del 80%. En la Tabla 3.16 se resume las presiones de descarga de las bombas ingresadas para cada escenario de simulación.

TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL REACTOR	216 °C	270 °C
Bomba 1	3,0	6,0
Bomba 2	9,0	18,0
Bomba 3	15,0	29,0
Bomba 4	22,5	35,0
Bomba 5	6,0	6,0

(Fuente: Erlach, 2014). Para 216 °C.

#### 3.5.5.3. Reactor

El reactor de torrefacción húmeda se modeló como una caja negra basada en rendimientos y composiciones. Se asume que en reactor se lleva a cabo la siguiente reacción:

### BIOMASA → BIOCOMBUSTIBLE + LÍQUIDOS + GASES Ecuación 3.6

En el proceso propuesto en este trabajo, el reactor de torrefacción húmeda opera de manera continua, esto se debe a que la recuperación de calor es más fácil y eficiente en relación a un reactor que opera por lotes. (Erlach, 2014, p. 109)

Por otro lado, el rendimiento y composición de la fase sólida, líquida y gaseosa del proceso de torrefacción húmeda que se obtienen en el laboratorio en un reactor batch pueden reproducirse a nivel de planta piloto en un reactor continuo, así lo demostró Blöhse (2012) en su estudio. (p. 1070)

En este trabajo la composición de la fase líquida y gaseosa no fueron determinadas motivo por el cual en la simulación se utiliza las composiciones reportados por Stemann, *et al.,* (2013) en su estudio, el mismo consistió en la obtención de un biocombustible sólido por torrefacción húmeda a partir de los racimos de frutas vacías recirculando el de agua proceso. La composición y rendimiento de la fase líquida y sólida reportado por Stemann, et al., (2013) en su estudio se muestran en la Tabla 3.17. (p.445)

Tabla 3.17. Composición de la	a fase líquida y gaseosa para un	proceso de torrefacción húmeda.
-------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

Liquido	Valor
CH <sub>2</sub> 0 <sub>2</sub> [g/kg DM]	1,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> [g/kg DM]	62,9
TOM [g/kg DM]	107
Gas	
CO₂ [g/kg DM]	93
CO [g/kg DM]	7,5
CH₄ [g/kg DM]	0,03
H₂ [q/kq DM]	0.1

**TOM:** Materia orgánica residual **DM:** Material seco alimentado (Fuente: Stemann, Putschew, & Ziegler, 2013)

En su estudio Stemann, *et al.*, (2013) menciona que en la fase líquida únicamente se ha logrado identificar el 40% del total compuestos orgánicos disueltos, el 60% restante aún es desconocido, ya sea por la complejidad que significa identificarlos mediante métodos analíticos o porque se encuentran presentes en pequeñas cantidades. Para efectos de la simulación el 60% no identificado se agrupa como materia orgánica residual (TOM).

Para el modelado del reactor también se asume que por cada 0,33 moles de CO<sub>2</sub> se

produce 1 mol de H<sub>2</sub>O y que por 1 kg de CC seco se produce 0,03 kg de ceniza, estos valores también fueron tomas del estudio realizado por Stemann, *et al.* (2013) (p.110-111)

El rendimiento y composición de la fase sólida se toman de los resultados obtenidos en el presente trabajo y mostrados en la Tabla 3.15. Las condiciones de temperatura y presión a las que opera el reactor son 216 °C, 22,5 bares y 270 °C, 56 bares. La presión es 1 bar más alto que la presión de saturación a la temperatura de operación. Este fenómeno se observó en las pruebas llevadas a cabo en el laboratorio y se debe a la presión adicional que ejercen los nuevos compuestos formados como el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, entre otros.

#### 3.5.5.4. Filtrado

El proceso de filtrado se modela como un separador. Se asume, de acuerdo a datos experimentales, que un filtro prensa que opera a 30 bares es capaz de deshidratar el biocombustible hasta un contenido de humedad del 40%. El trabajo que se requiriere para esta operación es igual al producto entre la presión de operación y el volumen de agua desplazado. La energía eléctrica que se requiere en el proceso de filtrado es aproximadamente 3,6 kJ/kg suspensión. (Erlach, 2014, p. 211)

Además, en el proceso de filtrado se asume que las cenizas y los compuestos orgánicos disueltos en la fase líquida se dividen en la fase sólidos y líquida que se obtienen después del filtrado. La proporción de cenizas y los compuestos orgánicos que están presentes en cada fase depende de la cantidad de agua que posee cada una de ellas.

#### 3.5.5.5. Secado del biocombustible

El secado del biocombustible se modela utilizando el método corto (Shortcut). La presión de operación de esta unidad es de 1 bar y la temperatura de salida del gas de secado es menor a la temperatura de saturación del agua a esas condiciones.

#### 3.5.5.6. Pérdidas

Las pérdidas de calor por el transporte de la suspensión de la biomasa y biocombustible equivalen a la caída de 1 °C en la línea de transporte. En el reactor se asume pérdidas de calor que equivalen a 2,7 kJ/kg de CC seca. Para las demás unidades se asume que en no existen pérdidas de calor.

#### 3.5.5.7. Secado del grano de cacao

El secado del grano de cacao se modela en un secador conectivo en contra corriente. Los datos experimentales del secado del grano de cacao fueron tomados del estudio realizado por Chinenye, Ogunlowo y Olukunle (2010) y se muestran en la Tabla 3.18 (p.637)

Humedad	Velocidad de secado		
0	0,01		
0,01	0,08		
0,08	0,13		
0,19	0,16		
0,25	0,26		
0,48	0,58		
1	0,84		
Humedad crítica	0,18		
Humedad equilibrio	0,007		

Tabla 3.18. Humedad y velocidad de secado estandarizado para el secado del grano de cacao.

(Fuente: Chinenye, Ogunlowo y Olukunle, 2010)

Para el secado se asume un secador de 5 metros de largo, un área de secado de 2 m<sup>2</sup> y un tiempo de residencia del grano de cacao de 20 horas. El secado se realiza con aire a 55 °C y una velocidad de 2,5 m/s. La humedad inicial y final del grano de cacao es de 50% y 7%, respectivamente. (Nwakub, Ejesu, & Okafor, 2017, pp. 196-197)

#### 3.5.5.8. Quemadores

Los quemadores se modelan como dos unidades conjuntas (RYield y RGibbs) como sugiere Aspen Tech (2013) en su manual Getting Started Modeling Processes with Solids. La energía que contiene el gas, producto de la combustión se recupera y se utiliza para calentar el agua o el aire dependiendo de los requerimientos del proceso. El biocombustible se quema con un exceso de aire del 40%.

#### 3.5.6. Resumen de las suposiciones generales para el modelo de simulación

A continuación se resumen las suposiciones generales para el proceso de simulación:

• La eficiencia de las bombas que se utilizan para para el bombeo las suspensiones

de biomasa y biocombustible es del 45%.

- La pérdida de calor por transporte de las suspensiones a través de la tubería equivale al descenso de 1 °C de la corriente.
- En el reactor se asume pérdidas de calor que equivalen a 2,7 kJ/kg de CC seca.
- No existen pérdidas de calor en ninguna unidad de proceso.
- El agua que sale de los intercambiadores de calor se encuentra en estado líquido
- La diferencia mínima de temperatura del intercambiador de calor es 10 K.
- El biocombustible se quema con un exceso de aire del 40%.
- La temperatura de escape del gas de combustión hacia el ambiente es de 130 °C
- La temperatura de salida del secador es menor a la temperatura de saturación del agua.
- La diferencia de presión entre el vapor instantáneo y la suspensión de biomasa en los precalentadores de mezcla es de 2 bares.
- El agua residual se enfría a 40 °C antes de desecharla.
- La temperatura ambiente es de 25 °C el aire tiene una humedad relativa del 80%.
- El reactor opera en estado estacionario.
- El secado del grano del cacao se lleva a cabo con aire a 55 °C y una velocidad de 2,5 m/s.
- El contenido inicial y final de humedad del grano de cacao es de 50% y 7%, respectivamente.
- La relación CC : agua es de 1 a 10.
- El vapor de agua que se alimenta al reactor, para alcanzar las condiciones de operación, está por lo menos 20 °C por encima de la temperatura de operación del reactor.

#### 3.5.7. Resultados de la Simulación

El proceso de torrefacción húmeda se simuló para dos condiciones de operación del reactor. La primera a 216 °C y la segunda a 270 °C. En la Tabla 3.19 se muestra el balance másico general de las corrientes que interviene en el proceso. Los valores de la Tabla 3.19 muestran que el rendimiento de la fase sólida (kg biocombustible/ kg CC seca) que se obtiene en la simulación es igual al rendimiento obtenido a nivel del laboratorio en un reactor batch para los dos casos. Mientras que el rendimiento de la fase gaseosa (kg gas/ kg CC seca) obtenida en la simulación para la temperatura de 216 °C es mayor en un 10% respecto a la obtenida en el laboratorio y para 270 °C el rendimiento es menor en un 30%. Cabe señalar que los rendimientos de fase gaseosa fueron asumidos del trabajo realizado

por Erlach (2014), para obtener una mejor correspondencia entre los rendimientos obtenidos en la simulación y los experimentales se debe caracterizar experimentalmente las fase líquida y gaseosa del proceso, sin embargo esto no fue objeto de este estudio.

TEMPERATURA DE OPERACIÓN DEL REACTOR	216 °C	270 °C
CC húmeda alimentada	13333,0	13333,0
Biocombustible obtenido	1138,0	1056,0
Agua descartada	12428,3	13048,7
Gas descartado	1529,8	2089,3
Vapor alimentado al reactor	3144,2	4180,1
Agua evaporada en el secador	1381,1	1319,0
Poder calórico superior [MJ/kg]	29,4	34,1

Tabla 3.19. Balance másico general del proceso de torrefacción húmeda [kg/h]

(Fuente: Propia)

Por otro lado, la cantidad de agua que se descarta en un proceso batch es aproximadamente 9,9 kg por 1 kg de CC seca, mientras que en un proceos continuo solo se dercarta hasta 6,5 kg por 1 kg de CC seca dependiendo las condicones de operación del reactor, por lo tanto se recupera y se recircula aproximadamente un 35% de agua.

En la Tabla 3.20 se muestra el balance másico del biocombustible que se obtiene y utiliza en los quemadores del proceso propuesto. Se observa que para generar el vapor que ingresa al reactor se utiliza entre el 23% y 33% del biocombustible obtenido, mientras que para el secado del grano de cacao se utiliza entre un 10% y 11%, dependiendo de la temperatura de operación del reactor.

2000,0
177,6
N/A
1839,9
(-17,5)
(-88,5)
1

 Tabla 3.20. Balance másico del biocombustible obtenido en el proceso de torrefacción húmeda

 [kg/h]

(Fuente: Propia)

Erlach (2014) menciona en su trabajo que la cantidad de biocombustible utilizado para generar el vapor de agua que ingresa al reactor representa hasta un 15% del total de biocombustible obtenido. También menciona que la cantidad de biocombustible utilizado depende del tipo de biomasa que se este tratando, el PCS del biocombustible y las condiciones de operación del reactor.

Tambien, en la Tabla 3.20 se muestra el balance del biocombustible para un proceso sin torrefacción húmeda el mismo que consitió en el secado de la CC con aire a 130 °C hasta alcanzar una humedad del 10% y posterior el secado del grano del cacao bajo las mismas condiciones antes detalladas. En el proceso sin torrefacción húmeda se observa que para el secado de la CC se utiliza el 92% del CC seca y para el secado del grano de cacao se utiliza el 9%, teniendo al final un balance negativo de CC seca. Mientras que para los procesos de obtención de biocombustible por torrefacción húmeda a 216 °C y 270 °C el balance es positivo. El biocombustible restante representa el 67% y 56% del total del biocombustible obtenido a 216 °C y 270 °C, respectivamente. La cantidad de energía bruta que puede suministrar el biocombustible. Esto se debe a que se recupera la energía contenida en la fase líquida y gaseosa del proceso. Estos valores son contrarios a lo que se encontraron en una operación batch de laboratorio donde no se recuperó esta energía y el balance energético fue negativo como se analizó en el apartado 3.4

La cantidad de energía eléctrica que requieren los principales equipos que se utilizan en el proceso que se muestra en la Figura 3.30 se observa en la Tabla 3.21. Los equipos que más consumen energía eléctrica son los ventiladores para el secado del grano, biocombustible y el filtro prensa seguido de las bombas que conducen la suspensión de CC a través de las tuberías. La reducción de tamaño de la CC no se modela en la simulación. Sin embargo se asume que la demanda específica de electricidad para la molienda en cutter es de 150 kJ/kg según la información reportada en bibliografía por Erlach (2014). También, en la Tabla 3.21 se observa que el consumo de energía por molienda representa más del 50% del total de consumo de enegía, por tal motivo la molienda es un proceso determinante en la torrefacción húmeda. Hosseini y Shah (2009) señalan en su trabajo que el consumo de energía en el proceso de molienda puede representar hasta el 60% del consumo total de energía en un proceso de torrefacción húmeda. (p. 2626 - 2627)

TEMPERATURA DE OPERACIÓN	Con WT		
DEL REACTOR	216 °C	270 °C	311 W I
Bomba 1 (W1)	2,6	7,8	N/A
Bomba 2 (W2)	8,8	20,1	N/A
Bomba 3 (W3)	9,6	21,7	N/A
Bomba 4 (W4)	12,5	25,8	N/A
Bomba 5 (W5)	0,7	0,9	N/A
Ventilador 1 (W6)	58,9	45,8	325,4*
Ventilador 2 (W7)	151,1	151,1	153,7
Filtro prensa (W8)	165,4	162,5	N/A
Molienda CC	555,6	555,6	555,6
Total de energía eléctrica consumida	965,2	991,2	1034,7
Energía eléctrica que puede generar el biocombustible obtenido	2653,4	2399,1	0,0
Energía eléctrica neta disponible	1688,2	1407,9	0,0

Tabla 3.21. Energía eléctrica requerida por los equipos principales [kW].

\*Representa la energía eléctrica del ventilador que se utiliza para secar la CC (Fuente: Propia)

Por otro lado, si se considera una eficiencia del 45% para transformar la energía térmica en mecánica y una eficiencia del 95% trasformar la energía mecánica en eléctrica, se podría producir 2,6 MW y 2,4 MW de energía eléctrica a partir del biocombustible obtenido por torrefacción húmeda a 216 °C y 270 °C, respectivamente. Si se considera la energía eléctrica consumida por los equipos a las diferentes condiciones de operación del reactor se tendría una energía eléctrica neta disponible de 1,7 MW y 1,4 MW. Estos últimos valores muestran que la cantidad de energía eléctrica neta disponible cuando se obtiene el biocombustible por torrefacción húmeda a una temperatura de 216 °C es 17% más que cuando se opera a 270 °C. Por tal motivo es mejor operar el reactor a una temperatura baja ya que los requerimientos energéticos son menores que al trabajar a una temperatura alta como se mostró en la Tabla 3.21. Además operativamente es mejor trabajar a temperaturas bajas ya que la resistencia de los materiales que componen los equipos debe ser menor que si se trabaja a temperaturas más elevadas. Las aplicaciones a nivel industrial o de planta piloto trabajan a temperaturas comprendidas entre 200 °C y 220 °C, por el alto riesgo que representa trabajar a presiones elevadas. (Funke & Ziegler, 2010, pp. 167-168; Ghanim, Pandey, Kwapinski, & Leahy, 2016, pp. 376-377)

Las simulaciones realizadas muestran que el proceso de torrefacción húmeda para obtener un biocombustible sólido a partir de la CC es viable energéticamente cuando se opera de forma continua y se recupera la energía contenida en el agua así como también la del gas de proceso.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 4.1. Conclusiones

- La cáscara de la mazorca de cacao (CC) presentó un contenido de humedad, material volátil, carbón fijo y cenizas del 85,1%, 66,8%, 24,3% y 8,9%, respectivamente. El contenido de humedad, material volátil y cenizas de la CC es alto y por este motivo la CC no se puede combustionar directamente en un quemador para aprovechar su energía. El alto contenido de cenizas de CC produce fenómenos de corrosión, fouling en las paredes internas y bordes del combustor que deterioran la estructura y causan pérdidas significativas de energía las cuales reducen la eficiencia del proceso.
- El poder calórico superior en base seca de la CC es de 18,2 MJ/kg. Este valor se encuentra dentro del rango típico de PCS (12 MJ/kg a 22 MJ/kg) que reportan algunos investigadores para residuos agrícolas convencionales.
- La CC presentó un contenido de carbón, hidrógeno y oxígeno del 45,31%, 5,5% y 39,4%, respectivamente. Las relaciones de H/C=1,2 y O/C=0,87 de la CC son mayores a las que presentan los combustibles fósiles y similares a las que presentan las biomasas convencional de lignocelulosa, por tal motivo la CC se puede clasificar como un residuo convencional de lignocelulosa.
- La CC presentó un contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos del 21,9%, 3,1%, 40,7% y 34,4%, respectivamente. Algunos de estos valores no coinciden con los reportados en bibliografía. Las diferencias encontradas entre los valores reportados por otros autores y los encontrados en este trabajo se puede atribuir a la variedad de cacao analizado, al tipo y la fertilización de suelo donde se cultiva el cacao y/o a las condiciones clima, así como también a la tecnología utilizada para el cultivo del cacao. La CC es un producto ideal para ser utilizado en el proceso de torrefacción húmeda gracias a su alto contenido de celulosa, hemicelulosa y humedad.
- En el proceso de torrefacción húmeda la temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido de material volátil, carbón fijo, cenizas y la naturaleza hidrofóbica; mientras que el tiempo de residencia, la

temperatura y la interacción entre estas dos variables tuvieron un efecto estadísticamente significativo sobre el PCS, rendimiento másico y energético. Cuando aumenta la temperatura o el tiempo de residencia el contenido de material volátil, carbón fijo, PCS, la densidad energética y la naturaleza hidrofóbica aumentan, mientras que el contenido de cenizas y el rendimiento másico disminuyen. El rendimiento energético no muestra una tendencia marcada de incremento o disminución con la temperatura o el tiempo de residencia esto se debe a que es una propiedad compuesta que se calcula a partir de la densidad energética y el rendimiento másico. Cuando la densidad energética se incrementa el rendimiento másico disminuye.

- El efecto de la temperatura sobre las propiedades del biocombustible obtenido a
  partir de CC por torrefacción húmeda es mucho más fuerte que el efecto del tiempo.
  Esto se debe a que las velocidades de reacciones de la hidrólisis, deshidratación,
  descarboxilación, polimerización y aromatización que se llevan a cabo durante el
  proceso de torrefacción húmeda poseen una correlación directa con la temperatura
  del proceso.
- Para obtener un biocombustible a partir de CC por torrefacción húmeda de alta calidad las condiciones a las que debe trabajar el reactor son temperatura de 270 °C y un tiempo de residencia de 9 minutos.
- En el proceso de torrefacción la recirculación del agua tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el contenido cenizas, naturaleza hidrofóbica, PCS y rendimiento energético; mientras que para el contenido de material volátil, carbón fijo y rendimiento másico la recirculación de agua no tiene ningún efecto estadísticamente significativo.
- Cuando se recircula por tres veces el agua del proceso, el contenido de material volátil, carbón fijo, naturaleza hidrofóbica y rendimiento másico tiene una variación mínima, aproximadamente 1%, respecto a la recirculación cero; mientras que el contenido de cenizas aumenta entre un 2% y 3%, el poder calórico y rendimiento energético se incrementa hasta 10 MJ/kg y 27%, respectivamente.
- El biocombustibles obtenido a partir de CC por torrefacción húmeda cuando se recircula el agua del proceso hasta tres veces presenta mejores características

energéticas que el biocombustible obtenido con agua destilada fresca. El PCS, la naturaleza hidrofóbica y la densidad energética son más alta, mientras que como efecto negativo de la recirculación del agua se tiene que el contenido de cenizas se incrementa, sin embargo para la tercera recirculación de agua el contenido de cenizas sigue siendo menor al que posee la CC no tratada.

- A nivel de laboratorio, el análisis energético del proceso de obtención del biocombustible sólido por torrefacción húmeda a partir de la CC para todas las condiciones de operación de temperatura, tiempo de residencia y recirculación de agua fue negativo. La energía eléctrica que se necesita para la obtención del biocombustibles es mucho mayor a la energía bruta que puede suministrar el biocombustible obtenido. Dependiendo de las condiciones del proceso se necesita hasta 6,7 veces más energía para obtener el biocombustible. En cambio, la simulación mostró un balance energético positivo cuando se recupera la energía contendida en el agua del proceso. El biocombustible neto obtenido puede suministrar hasta 6,4 veces más energía que la que se requiere para su obtención
- El análisis económico a nivel de laboratorio, al igual que le análisis energético fue negativo. La producción del biocombustible en laboratorio demanda un costo de 6 a 16 veces más que el costo de venta del mismo. En cambio, la simulación mostró un balance económico positivo, el biocombustible obtenido puede genera hasta 28 veces más el costo de producción del mismo.
- En la simulación, la cantidad de biocombustible que se utiliza para generar el vapor que ingresa al reactor esta comprendido entre el 23% y 33% respecto al biocombustible obtenido, mientras que para el secado del grano de cacao se utiliza entre un 10% y 11%. Para generar la energía eléctrica que requieren los principales equipos que se utilizan en la torrefacción húmenda se necesitaría alrededor del 23% y 24% del biocombusitble obtenido. El biocombustible neto obtenido representa alrededor del 33% y 42%, dependiendo de las condiciones de operación del reactor.
- La cantidad de energía eléctrica que se puede producir a partir del biocombustible neto obtenido en el proceso de torrefacción húmeda a 216 °C y 270 °C es de 1,7 MW a 1,4 MW, respectivamente. Es mejor trabajar a menor temperatura ya que los requerimientos energéticos del proceso son menores, el rendimiento másico del biocombustible es mayor y como consecuencia de esto se tiene mayor cantidad de

biocombustible para ser aprovechado.

 Las simulaciones realizadas muestran que el proceso de torrefacción húmeda para obtener un biocombustible sólido a partir de la CC es viable energéticamente cuando se opera de forma continua y se recupera la energía contenida en el agua así como también la del gas de proceso.

## 4.2. Recomendaciones

- Desarrollar una investigación para determinar el efecto de las sustancias presentes en el agua de recirculación sobre las propiedades del biocombustible obtenido.
- Caracterizar la fase líquida y gaseosa del proceso de torrefacción húmeda y determinar cómo influye las condiciones de operación del reactor sobre las mismas.
- Determinar el número máximo de veces que se puede recircular el agua del proceso para que cada recirculación de agua tenga un efecto estadísticamente significativo sobre las propiedades del biocombustible
- Realizar un análisis energético, exergetico y económico más detallado para proceso de torrefacción húmeda y así determinar la viabilidad de esta tecnología.
- Desarrollar una simulación para determinar si es mejor energéticamente y económicamente quemar en una caldera el biocombustible obtenido por torrefacción húmeda o utilizar el biocombustible en otro proceso termoquímico como la gasificación o pirólisis.
- Realizar una investigación del proceso de torrefacción húmeda en un reactor continuo.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Acebo, M. (2016). Indistria del Cacao. Guayaquil, Ecuador: ESPAE-ESPOL.

- Acharya, B., Dutta, A., & Minaret, J. (2015). Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments, 12*, 26-37.
- Adejobi, K., Famaye, A., Akanbi, O., Aseosun, S., Nduka, A., & Adeniyi, D. (2013). Potencial of cocoa pod husk ash as fertilizer and liming materials on nutrient uptake and growth performance of cocoa. *Research Journal of Agriculture and Environmental Management*, 2(9), 243-251.
- Areghere, E. (2002). Chemical Evaluation and Digestibility of (Theobrama cacao) Byproducts Fed to Goats. *Tropica Animals Health and Production, 34*, 339-348.
- Aspen Tech. (2013). *Getting Started Modeling Processes with Solids*. Recuperado el Enero de 2018, de Getting Started Modeling Processes with Solids: http://profsite.um.ac.ir/~fanaei/\_private/Solids%208\_4.pdf
- AVOLON INDUSTRIES. (2017). WELCOME TO THE FUTURE OF BIO-BASED CHEMISTRY. Recuperado el abril de 2017, de http://www.avalonindustries.com/web/pages/en/home.php
- Bach, Q.-V., & Skreiberg, Ø. (2016). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 665-667.
- Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., & Skreiberg, O. (2016). Hydrothermal pretreatment of fresh forest residues: Effects of feedstock pre-drying. *Biomass and Bioenergy*(85), 75-83.
- Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R., Chappell, M. A., & Bae, S. (2011). Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environmental Science Technology*, 45, 5696–5703.
- Bloess, A. (2011). heoretische Betrachtung zur Biomassebeschickung einer kontinuierlichen Anlage zur hydrothermalen Carbonisierung. Bachelor's thesis.
   Institut für Energietechnik. Fachgebiet Maschinen und Anlagentechnik. Berlin: Technische Universität Berlin.
- Blöhse, D. (2012). Hydrothermale Carbonisierung (HTC). Teil II: Erste Erfahrungen im technischen Maßstab. In Proceedings of 2. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft der Deutschen Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. (DGAW). Rostock.Germany.
- British Standards Institution. (2009). BS EN 14774-3:2009: Solid biofuels. Determination of moisture content. Oven dry method. Moisture in general analysis sample. London: British Standards Institution.

- British Standards Institution. (2009). *BS EN 14775:2009: Solid biofuels. Determination of ash content.* Londo: British Standards Institution.
- British Standards Institution. (2009). *BS EN 14918:2009: Solid biofuels Determination of calorific value.* London: British Standards Institution.
- British Standards Institution. (2009). *BS EN 15148:2009: Solid biofuels. Determination of the content of volatile matter.* London: British Standards Institution.
- British Standards Institution. (2011). *BS EN 14780:2011: Solid biofuels. Sample preparation.* London: British Standards Institution.
- British Standards Institution. (2011). BS EN 15104:2011: Solid biofuels. Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods. London: British Standards Institution.
- British Standards Institution. (2011). *Solid biofuels. Sample preparation.* London: British Standards Institution.
- Bussines Wire. (2010). AVA-CO2 Introduces the First Industrial-Size Hydrothermal Carbonisation (HTC) Plant in the World. Recuperado el abril de 2017, de http://www.businesswire.com/news/home/20101026006679/en/AVA-CO2-Introduces-Industrial-Size-Hydrothermal-Carbonisation-HTC-Plant
- Chinenye, N. M., Ogunlowo, A., & Olukunle, O. (2010). COCOA BEAN (Theobroma cacao L.) DRYING KINETICS. CHILEAN JOURNAL OF AGRICULTURAL RESEARCH, 70(4), 633-639.
- Daud, Z., Mohd Kassim, A. S., Mohd Aripin, A., & Awang, H. M. (2013). Chemical Composition and Morphological of Cocoa Pod Huks and Cassava Peels for Pulp and Paper Production. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(9), 406-411.
- Daya, R. N., Prabir, B., & Bishnu, A. (2014). A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels, 2014*(2014), 1-56.
- Donkoh, A., Atuahene, C. C., & Wilson, B. A. (1991). Chemical composition of cocoa pod husk and its effect on growth and food efficiency in broiler chicks. *Animal Feed Science and Technology, 35*, 161-169.
- Dostert, N., Roque, J., Cano, A., La Torre, M., & Maximilian, W. (2011). *Hoja botánica: Cacao*. Lima, Perú: GmbH.
- Educación Agroalimentaria en línea. (2011). *Cacao. Paquete tecnológico de cacao.* Recuperado el Febrero de 2017, de Edual: http://edual.com.mx/cacao/
- EISMA Businessmedia. (octubre de 2015). Valuable phosphorus from sewage sludge. Recuperado el abril de 2017, de https://www.demolenaar.nl/2015/10/13/valuable-

phosphorus-from-sewage-sludge/

- Erlach, B. (2014). Techno-economic analysis of hydrothermal carbonization and comparison with wood pelletizing, torrefaction and anaerobic digestion. Berlin.
   Disertación previo a la obtención del título de Doctor de la Ingenería: Technische Universität Berlin. Institute for Energy Engineering.
- Erlach, B., Wirth, B., & Tsatsaronis, G. (2011). Co-production of electricity, heat and biocoal pellets from biomass: a techno-economic comparison with wood pelletizing. *World Renewable Energy Congress* (págs. 508-515). Sweden: Bioenergy Technology.
- Falaye, A., & Jauncey, K. (1999). Acceptability and digestibility by tilapia Oreochromis niloticus of feeds containing cocoa husk. *Aquaculture Nutriticion*, *5*, 157-161.
- Frantz, A. (2012). *New SunCoal Industries Corporate Film [Video]*. Recuperado el abril de 2017, de https://www.youtube.com/watch?v=JP3BaR961Ds
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproduct & Biorefining*, *4*, 160-177.
- Ghanim, B. M., Pandey, D. S., Kwapinski, W., & Leahy, J. J. (2016). Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology*, 216, 377-380.
- Glasner, C., Deerberg, G., & Lyko, H. (2011). Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick. *Chemie Ingenieur Technik, 83*(11), 1932-1943.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., & Felix, L. (2013). Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *3*, 113-126.
- Hosseini, S. A., & Shah, N. (2009). Multiscale modelling of hydrothermal biomass pretreatment for chip size optimization. *Bioresource Technology*, *100*, 2621-2628.
- Ingelia. (2017). *Planta HTC*. Recuperado el abril de 2017, de https://www.ingelia.com/index.php/servicios-y-productos/
- INIAP. (1994). *Manual de cultivo de cacao.* Quevedo, Ecuador: Estanción experimental tropical Pichilingue del INIAP.
- INIAP, & MAGAP. (2012). Recuperado el Octubre de 2106, de GUÍA DEL MANEJO INTEGRADO DE ENFERMEDADES DEL CULTIVO DEL CACAO (THEOBROMA CACAO L.) EN LA AMAZONÍA: http://www.iniap.gob.ec/nsite/images/documentos/guia-del-manejo-integrado-deenfermedades-del-cultivo-de-cacao-theobroma-cacao-l-en-la-amazonia.pdf
- Iremiren, G. O., & Ipinmoroti, R. R. (2014). Effect of organic fertilizer (cocoa pod husk) on

okra and maize production inder okra/maize intercrop in Uhonmora, Edo State, Nigeria. *African Journal of Agriculture Research, 9*(52), 3789-3796.

- Jirka, S., & Tomlinson, T. (2014). *A Survey of Commercial Activity in the Biochar Field.* International Biochar Initiative.
- Kabaday Catalkopru, A., Cem Kantarli, I., & Yanik, J. (2017). Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, *226*, 89-93.
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2014). Strength, store, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Applied Enery*(135), 182-191.
- Kambo, H. S., Minaret, J., & Dutta, A. (2017). Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? Waste and Biomass Valorization, 1-9.
- Kamp, A., & Østergård, H. (2016). Environmental assessment of fruit cultivation and processing using fruit and cocoa residues for bioenergy and compost. Case study from Ghana. *Journal of Cleaner Production*, 1-29.
- Kan, T., & Strezov, V. (2015). Hydrothermal Processing of Biomass. En V. Stresov, & T. J. Evans, *Biomass processing technologies* (págs. 155-176). New York, EEUU: CRC Press.
- Khanahmadi, S., Yusof, F., Chyuan Ong, H., Amid, A., & Shah, H. (2016). Cocoa pod husk: a new source of CLEA-lipase for preparation of low-cost biodiesel: An optimized process. *Journal of Biotechnology*, 1-25.
- Kieseler, S., Neubauer, Y., & Zobel, N. (2013). Ultimate and Proximate Correlations for Estimating the Higher Heating Value of Hydrothermal Solids. *Energy anda Fuels*, 908-918.
- Kitani, O., & Hall, C. W. (1989). *Biomass Handbook.* New York: Gordon and Breach Science Publishers.
- Kruse, A., & Dahmen, N. (2015). Water- A magic solvent for biomass conversion. *The Journal of Supercritical Fluids, 96*, 36-45.
- Lam, P. S., & Sokhansanj, S. (2015). Engineering Properties of Biomass. En V. Stresov, & T. J. Evans, *Biomass processing technologies* (págs. 17-35). New York: CRC Press.
- Li, L., Diederick, R., Flora, J. R., & Berge, N. D. (2013). Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. *Waste Management*, *33*, 2478-2492.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., . . . Emmerich,K.-H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis.

*Biofules, 2*(1), 71-106.

- Mansur, D., Tago, T., Masuda, T., & Abimanyu, H. (2014). Conversion of cacao pod husks by pirolysis and a catalytic reaction to producer useful chemicals. *Biomass and Bioenergy*, 1-10.
- Marchetti, P. D. (2013). Hydrothermal Carbonization (HTC) of food waste Testing of a HTC prototype research unit for developing countries. CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO. FACOLTA' DI INGEGNERIA. UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PAVIA, Pavia, Italia.
- Martínez, D., Villamizar, A., & Ortíz, O. (2015). Characterization and evaluation of cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk as a renewable energy source. *Agrociencia, 43*(3), 329-345.
- McGaughy, K., & Reza, T. (2017). Hydrothermal carbonization of food waste: simplified process simulation model based on experimental results. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-10.
- MCPEC, MEER, & INP. (2015). ATLAS BIOENERGÉTICO DE LA REPÚBLICA DEL ECUADOR. Obtenido de http://www.energia.gob.ec/biblioteca/
- Minaret, J., & Dutta, A. (2016). Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk for the use as a solid fuel. *Bioresource Technology, 200*, 804–811.
- Montgomery, D. (2003). Diseño y análisis de experiemtos (2da ed.). Mexico: Limusa.
- Moscicki, K. J., Niedzwiecki, Ł., Owczarek, P., & Wnukowski, M. (2014). Commoditization of low grade biomass: wet torrefaction a comparative review. *Journal of Power Technologies*, 94(4), 1-26.
- Muramatsu, K., Massuquetto, A., Dahlke, F., & Maiorka, A. (2015). Factors that Affect Pellet Quality: A Review. *Journal of Agricultural Science and Technology*, *5*, 717-722.
- Nhuchhen, D. R., & Afzal, M. T. (2017). HHV Predicting Correlations for Torrefied Biomass Using Proximate and Ultimate Analyses. *Bioengineering*, *4*(7), 1-15.
- Nhuchhen, D. R., Basu, P., & Acharya, B. (2014). A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels, 2014*, 1-56.
- Nwakub, N. R., Ejesu, P. K., & Okafor, V. C. (2017). A mathematical model for predicting the drying rate of cocoa bean (Theobroma cacao L.) in a hot air dryer. *AgricEngInt: CIGR Journal, 19*(3), 195-202.
- Odori-Boateng, C., & Teong Lee, K. (2013). The potencial of using cocoa husks as greem solid base catalysts for transesterificacition of soybean oil into biodiesel: effects of biodiesel on engine performance. *Chemical Engineering Journal, 220*, 395-401.
- Ojeniyi, S., Awodun, M., & Odedina, S. (2007). Effect of Animal Manure Amended Spent Grain and Cocoa Husk on Nutrient Status, Growth and Yied of Tomato. *Middle-East*

Journal of Scientific Research, 2(1), 33-36.

- Parra, D., Pérez Martínez, S., Sosa, D., Rumbos, R., Gutiérrez, B., & Adriana, M. (2009).
   Avances en las investigaciones venezolanas sobre enfermedades del cacao.
   *Revista de Estudios Transdisciplinarios, 1*(2), 56-75.
- Pavlovič, I., Knez, Ž., & Škerget, M. (2013). Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: A review of fundamentals, mechanisms, and state of research. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *61*(34), 8003–8025.
- Prabhakaran Nair, K. (2010). *The Agronomy and Economy of Inportant Tree Crops of the Developing Wold.* Jamestown, London: Elservier.
- PROECUADOR. (2017). Evolución de las Exportaciones No Petroleras por Sector. Recuperado el Febrero de 2017, de Instituto de Promoción de Exportaciones e Inversiones:

http://www.proecuador.gob.ec/exportadores/publicaciones/estadisticas-por-sector/

- PROECUADOR-Dirección de Inteligencia Comercial e Inversiones. (2013). Análisis del sector cacao y elaborados. Guayaquil, Ecuador: PROECUADOR.
- Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J., & Fettig, J. (2009). Hydrothermal Carbonization of Organic Waste. *Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium 2009.* Sardinia: CISA Publisher.
- Reza, M. T., Yan, W., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., Coronella, C. J., & Vásquez, V. R. (2013). Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, *139*, 161-169.
- Rogalinski, T., Ingram, T., & Brunner, G. (2008). Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, *47*, 54-63.
- Rosero, A., & Toapanta, R. (2008). *Diseño de una máquina separadora de la semilla del cacao.* Trabajo previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico. Quito: Escuela Politecnica Nacional.

Röthlein, B. (2006). Magic Coal from the Steam Cooker. *Max Planck Research*, 3, 21-25.

- Sánchez, P. (2013). Evaluación energética de la cáscara de cacao Nacional y CCN-51.
   Tesis de Ingenería Universidad de Cuenca. Obtenido de http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/4508
- Sarvaramini, A. (2014). New routes to enhance the efficiency of biomass torrefaction and gasification processes. *Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Doctorat en génie chimique Philosophiae Doctor (Ph.D)*. UNIVERSITE LAVAL, Québec: Canada.

- 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.
- Spilacek, M., Lisy, M., Balas, M., & Zdenek, S. (2014). The comparison of Wood Chips and Cocoa Shells Combustion. *Proceedings of the 2014 International Conference on Energy, Environment, Development and Economics*, (págs. 217-220). Santorini Island.
- Stemann, J., Putschew, A., & Ziegler, F. (2013). Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*, *143*, 139–146.
- Suárez, Y. J., & Hernández, F. A. (2010). MANEJO DE LAS ENFERMEDADES DEL CACAO (Theobroma cacao L) EN COLOMBIA, CON ÉNFASIS EN MONILIA (Moniliophthora roreri). Colombia: Corpoica.
- SunCoal Industries. (abril de 2017a). *SunCoal Industries History*. Recuperado el abril de 2017, de http://suncoal.de/en/about-suncoal-indistries/history
- SunCoal Industries. (abril de 2017b). SunCoal Industries CarboREN® Plants. Biomass-to-Biocoal Technology. Using Organic Waste to Produce Green Energy. Recuperado el abril de 2017, de http://www.suncoal.de/en/technology/carboren-techology
- Syamsiro, M., Saptoadi, H., Tambunan, B., & Pandibi, N. (2012). A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia. *Energy for Sustainable Development, 16*, 74-77.
- TerraNova Energy GmbH. (2017). *The TerraNova*® *Ultra -Process*. Recuperado el abril de 2017, de http://terranova-energy.com/en/project/process/
- Titiloye, J. O., Abu Bakar, M. S., & Odetoye, T. E. (2013). Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Affrica. *Industrial Crops and Products, 47*, 199-203.
- Titirici, M. M., Thomas, A., & Antonietti, M. (2007b). Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical to treat the CO2 problem? *New Journal of Chemistry*, *31*, 787–789.
- Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S.-H., Muller, J. O., & Antonietti, M. (2007a). A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hidrothermal Carbonization. *Chem Mater, 19*, 4205-4212.
- Uddin, M. H., Reza, M. T., Lynam, J. G., & Coronellaa, C. J. (2014). Effects of Water Recycling in Hydrothermal Carbonization of Loblolly Pine. *Environmental Progress* & Sustainable Energy, 33(4), 1309-1315.
- Uwagboe, E. O., Hamzat, R. A., & Olumide, M. A. (2010). Utilization of Cocoa Pod Husk (CPH) as Substitute for Maize in Layers Mash and Perception of Poultry Farmers in

Nigeria. International Journal of Science and Nature, 1(2), 272-275.

- van der Drift, A., van Doorn, J., & Vermeulen, J. (2001). Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass and Bioenergy*, *20*, 45-56.
- Vassallo, M. (2015). *Diferenciación y agregado de valor en la cadena ecuatoriana de cacao.* Quito, Ecuador: IAEN.
- Veermer Spain. (2011). *HG200 en Planta de Carbonización de biomasa [Video]*. Recuperado el abril de 2017, de https://www.youtube.com/watch?v=HYKAMcj\_CHU
- Villamizar, F., & Hernández, J. (2004). Determinación de los parametros y simulacion matematica del proceso de secado del cacao (Theobroma cacao). *Ingeniería e Investigación*, 1-12.
- Vriesmann, L. C., Castanho Amboni, R. D., & Oliveira Petkwicz, C. L. (2011). Cacao pod husks (Theobroma cacao L.): Composition and hot-water-soluble pectins. *Industrial Crops and Products*, *34*, 1193-1181.
- Weiner,Barbara;Poerschmann,Juergen;Wedwitschka,Harald;Koehler,Robert. (2014). ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2, 2165-2171.
- Yaw, M. I., Emmanuel, A., Peter, Y., & Senyo, D. K. (2015). Feasibility of using Cocoa Pod Husk Ash (CPHA) as a stabilizer in the production of Compressed Earth bricks. *International Journal of Engineering Research and General Science, 3*(6), 515-524.
- Yusof, F., Khanahmadi, S., Amid, A., & Mahmod, S. S. (2016). Cocoa pod husk, a new source of hydrolase enzymes for preparation of cross-linked enzyme aggregate. *SpringerOpen Journal*, 1-28.
- Zhongliang, Y., Xiaoqian, M., & Yousheng, L. (2016). Effects of hydrothermal treatment temperature and residence time on characteristics and combustion behaviors of green waste. *Applied Thermal Engineering, 104*, 678–686.
ANEXOS

### ANEXO I

# CÁLCULO DEL PODER CALÓRICO SUPERIOR

A continuación se muestran las plantillas utilizadas y los cálculos utilizados para el cálculo del poder calórico superior:

	DESCPICIÓN	VALOR	UNIDADES
1	Valor calórico del ácido benzoico	26454,000	J/g
2	Peso del ácido benzoico	1,032	g
3	Energía liberada por el ácido [1x2]	27305,819	J
4	Temperatura inicial	21,20	°C
5	Temperatura final	23,25	°C
6	Variación de temperatura [5-4]	2,05	°C
7	Capacidad calórica del equipo	13319,9116	J/°C
8	Peso del porta muestras	7,8213	g
9	Peso del porta muestras + biocombustible	8,8312	g
10	Peso del biocombustible [8-9]	1,0099	g
11	Temperatura inicial de la prueba	20,70	°C
12	Temperatura final de la prueba	22,35	°C
13	Variación de temperatura [12-11]	1,65	С°
14	Energía liberada por el ácido [7*13]	21977,854	J
15	PCS del biocombustible [14/10]	21762,406	J/g

Tabla Al.1. Plan	ntilla Excel utili	zada en el cá	Iculo del PCS
------------------	--------------------	---------------	---------------

(Fuente: Propia)

Reemplazando los valores de la Tabla Al.1 en la Ecuación 2.11 se halla la capacidad calórica del equipo. Se desprecia el calor de formación del ácido nítrico y sulfúrico

$$\varepsilon = \frac{m_{ab} \times Q_{ab} + Q_a + Q_h + Q_N + Q_S}{\theta} = \frac{1,032 \times 26454 + 0,15 + 0,15 + 0 + 0}{23,25 - 21,20} = 13319,91 \frac{J}{OC}$$

Para determinar el PCS de la muestra se reemplaza los valores de la Tabla AI.1 en la Ecuación 2.12

$$PCS = \frac{\theta x \varepsilon - m_2 x q_w - Q_a - Q_h - Q_N - Q_S}{m_m} = \frac{(22,35-20,70) x 13319,91-0-0-0-0}{8,8312-7,8213} = 21762,406 \frac{J}{g}$$

En la ecuación anterior se desprecia el calor de formación del ácido nítrico, sulfúrico y la contribución del auxiliar de combustión.

### ANEXO II

# CÁLCULO DEL CONTENIDO DE CELULOSA, HEMICELULOSA, LIGNINA Y EXTRACTIVOS A PARTIR DEL ANÁLISIS DE FIBRA

A continuación se muestra los resultados del análisis de la fibra de la CC.



Figura All.1. Resultados del análisis del contenido de fibra de la CC (Fuente: Informe INIAP 17-179, 2017)

A partir de la FDN, FDA y lignina se determinaron los contenidos de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos.

EL contenido de lignina es el reportado en el análisis L=40,66%

El contenido de celulosa es la diferencia del contenido de lignina y fibra detergente ácida

C=L-FDA=40,66-62,53=21,87%

El contenido de hemicelulosa es la diferencia entre la fibra detergente neutra y ácida

He=FDN-FDA=65,65-62,53=3,12%

El contenido de extractivos es la diferencia del 100 y la fibra detergente neutra

Ex=100-FDN=100-65,65= 34,35%

### **ANEXO III**

# ANÁLISIS ENERGÉTICO PARA LA OBTECIÓN DEL BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO POR TORREFACCIÓN HÚMEDA EN EL LABORATORIO

Para determinar la energía requerida para la obtención del biocombustible por torrefacción húmeda a nivel de laboratorio, se tomó en cuenta el consumo de energía eléctrica de cada equipo utilizado. En la Tabla AIII.1 se muestra el consumo energía de cada equipo especificado en la placa o medido durante el proceso de obtención del biocombustible, y también la cantidad de CC procesada por cada uno de ellos.

Equipo	Potencia [kW]	Masa húmeda [kg]	Masa seca [kg]
Molienda	2,94	5,00	0,75
Reactor	3,00	2,15	0,32
Secado	1,90	5,00	0,75

**Tabla AllI.1.** Energía eléctrica consumida por cada equipo

(Fuente: Propia)

En la Tabla AIII.2 se muestra los tiempos que se emplean en cada proceso que se lleva a cabo para la obtención del biocombustible. El tiempo de calentamiento hace referencia al tiempo que se tarda el reactor en alcanzar la temperatura de operación, el tiempo total del proceso de reacción es la suma del tiempo de calentamiento y el tiempo de residencia.

Condiciones	Tiempo de molienda [min]	Tiempo de calentamiento [min]	Tiempo de Residencia [min]	Tiempo total del proceso de reacción [min]	Tiempo de secado [min]
T188°C_t 30min	5,00	44,00	30,00	74,00	120,00
T 200°C_t 15min	5,00	46,00	15,00	61,00	120,00
T 200°C_t 45min	5,00	46,00	45,00	91,00	120,00
T230°C_t 9min	5,00	64,00	9,00	73,00	120,00
T230°C_t 30min_prome	5,00	66,00	30,00	96,00	120,00
T230°C_t 51min	5,00	70,00	51,00	121,00	120,00
T260°C_t 15min	5,00	74,00	15,00	89,00	120,00
T 260°C_t 45min	5,00	72,00	45,00	117,00	120,00
T272°C_t 30min	5,00	100,00	30,00	130,00	120,00
(Fuente: Propia)					

Tabla AIII.2. Tiempos empleados para la obtención del biocombustible

Cálculo de la energía requerida para la molienda proceso T230°C\_t 30min

 $E_{\text{molienda}} = 2,94 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{5 \text{ min}}{0,75 \text{ kg CCseca}} \times \frac{1 \text{ MJ}}{1000 \text{ kJ}} = 1,2 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CCseca}}$ 

Cálculo de la energía requerida por el reactor de torrefacción húmeda proceso T230°C\_t 30min

$$E_{reactor}=3.0 \frac{kJ}{s} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{96 \text{ min}}{0.32 \text{ kg CCseca}} \times \frac{1 \text{ MJ}}{1000 \text{ kJ}}=54.0 \frac{\text{MJ}}{\text{ kg CCseca}}$$

Cálculo de la energía requerida para el secado del biocombustible proceso T230ºC\_t 30min

$$E_{secado}=1.9\frac{kJ}{s} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{120 \text{ min}}{0.75 \text{ kg CCseca}} \times \frac{1 \text{ MJ}}{1000 \text{ kJ}}=18.2 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CCseca}}$$

Cálculo de la energía pérdida a través de las pareces del reactor proceso T230°C\_t 30min

El reactor utilizado para llevar a cabo la torrefacción húmeda es de 5 litros. El cuerpo del reactor se encuentra totalmente aislado, las pérdidas de energía a través de este se desprecia. Solo se consideran las pérdidas a través de la tapa del reactor que consiste en una brida que no se encuentra aislada. Las dimensiones de la brida se detallan en la Tabla A.III.3

Tabla All.2. Dimensiones del reactor.

Descripción	Medida [m]
Diámetro de la tapa	0,33
Altura de la tapa	0,1
(Eugente: Drania)	

(Fuente: Propia)

Para el cálculo de las pérdidas de energía a través de la tapa se utiliza la ecuación de transferencia de calor por convección. La energía se disipa a través de la tapa hacia el ambiente por el mecanismo de convección natural. El coeficiente general para la trasferencia de calor por convección natural se asume que es 7,5 W/m<sup>2</sup>K.

Calculo del área total de transferencia de calor

$$A_{total} = A_L + A_S = \pi x \delta x L + \pi x r^2 = 0,17 m^2$$

Calculo de la pérdida de calor

$$Q_{\text{perdida}}$$
=h x A x  $\Delta$ T=7,5  $\frac{W}{m^2 K}$ x 0,1743 m<sup>2</sup>x(230-25)K = 281,1 W

$$E_{perdida} = 281,1 \frac{J}{s} \times \frac{60 s}{1 \min} \frac{120 \min}{0.32 \text{ kg CCseca}} \times \frac{1 \text{ MJ}}{1 \text{ e6 J}} = 5.02 \frac{\text{MJ}}{\text{kg CCseca}}$$

#### Relación de energía

$$r = \frac{E_{requerida}}{E_{bruta biocombustible}} = \frac{E_{molienda} + E_{reactor + E_{secado} - E_{perdida}}}{PCS} = \frac{1,2+54,0+18,2-5,02}{12,52} = 5,4$$

Estos mismos cálculos se aplican para determinar la energía requerida para la obtención del biocombustible por torrefacción húmeda a nivel de laboratorio para las demás condiciones y también para cuando se recircula el agua.

#### **ANEXO IV**

## ANÁLISIS ECONÓMICO PARA LA OBTECIÓN DEL BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO POR TORREFACCIÓN HÚMEDA EN EL LABORATORIO

Para determinar el costo que conlleva obtener el biocombustible por torrefacción húmeda a nivel de laboratorio se considera el consumo de energía eléctrica de cada equipo, el costo de la energía eléctrica a nivel industrial, el mismo que corresponde a 1,41 \$/kWh y el costo de venta del biocombustible a nivel mundial de 5,06 \$/kg seco. (Jirka & Tomlinson, 2014)

Para el cálculo del costo por cada operación se toman en cuenta los mismos datos de la Tabla AIII.1 y Tabla A.III.2

#### Costo proceso de molienda para T230°C\_t 30min

 $C_{\text{molienda}}=2,94\text{kW x} \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \text{ x} \frac{5 \text{ min}}{0,75 \text{ kg CCseca}} \text{ x} \frac{1,41 \text{ \$}}{\text{kWh}}=0.5 \frac{\text{\$}}{\text{kg CCseca}}$ 

#### Costo proceso de reacción para T230°C\_t 30min

$$C_{reaccion}$$
=3,0 kW x  $\frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}$  x  $\frac{96 \text{ min}}{0.32 \text{ kg CCseca}}$  x  $\frac{1.41 \text{ }}{\text{kWh}}$ =21,1  $\frac{\text{ kg CCseca}}{\text{kg CCseca}}$ 

#### Costo proceso de secado del biocombustible para T230°C\_t 30min

 $C_{secado}$ =1,9 kW x  $\frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}$  x  $\frac{120 \text{ min}}{0.75 \text{ kg CCseca}}$  x  $\frac{1.41 \text{ }}{\text{kWh}}$ =7,14  $\frac{\text{ }}{\text{kg CCseca}}$ 

#### Relación de costo

$$r = \frac{C_{requerida}}{C_{bruto biocombustible}} = \frac{(C_{molienda} + C_{reaccion} + C_{secado}) \times m_{cc seca}}{m_{biocombustible} \times precio} = \frac{(0,5+21,1+7,14) \times 0,32}{5,06 \times 0,184} = 9,8$$

Estos mismos cálculos se aplican para determinar el costo para la obtención del biocombustible por torrefacción húmeda a nivel de laboratorio para las demás condiciones y también para cuando se recircula el agua.

# ANEXO V

# **RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS**

El resumen de los resultados que se obtuvieron en la simulación se presentan en la Tabla AV.1 para las corrientes y en la Tabla AV.2 se muestran los requerimientos de energía eléctrica de cada equipo que también se encontraron en la simulación. Las condiciones de operación del reactor para simulación fueron 216 °C.

STREAM	UNIDADES	-	7	°	4	9	7	8	10	1	13	14	15	16	17
TEMPERATURA	[°C]	25,0	6'86	55,6	161,6	215,0	240,0	152,3	216,0	105,0	184,7	152,3	205,0	205,0	55,7
PRESIÓN	[bar]	1,0	1,0	1,0	22,5	22,5	33,1	5,0	22,5	25,7	11,0	5,0	17,0	17,0	3,0
FLIJO MASICO	[kg/h]	13333,3	8983,8	22317,1	25067,3	26681,3	3144,2	23188,5	28211,6	1529,8	1190,1	1652,5	650,2	26031,1	22317,1
ENTALPIA	[kW]	-49961,1	-37836,1	-87797,2	-96828,1	-105189,2	-11456,3	-92419,4	-108283,2	-6203,2	-4347,2	-6062,5	-2358,9	-102827,8	-87797,2
02	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	[kg/h]	0'0	0'0	0,0	4,3	4,3	0,0	0,0	4,3	188,1	0,2	0,0	4,1	0,2	0,0
CO	[kg/h]	0'0	0'0	0,0	3,9	4,0	0,0	0,0	3,9	14,9	1,1	0,2	2,7	1,3	0,0
H <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H <sub>2</sub> O	[kg/h]	11333,3	8666,7	20000,0	22732,4	24787,7	3144,2	21315,3	25876,6	1324,7	1184,7	1646,7	641,0	24146,7	20000,0
CH₄	[kg/h]	0'0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N2	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	0'0	2,6	2,6	2,8	6,3	0,0	6,0	2,8	1,6	0,1	0,1	0,1	6,2	2,6
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	80,9	79,5	88,1	206,3	0,0	195,5	87,8	0,0	4,0	5,4	2,2	204,3	79,5
TOM	[kg/h]	0,0	183,9	183,9	184,0	419,9	0,0	419,7	184,0	0,1	0,1	0,0	0,0	419,8	183,9
NO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>3</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
v	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CL <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
нсг	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOCOAL	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	1138,0	0,0	1138,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1138,0	0,0
BIOMASS	[kg/h]	2000,0	0,0	2000,0	2000,0	0,0	0,0	0,0	2000,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2000,0
ASH	[kg/h]	0,0	46,8	46,8	46,8	106,8	0,0	106,8	46,8	0,0	0,0	0,0	0,0	106,8	46,8
CACAO	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ပ္ပ
10
ò
de
óп
ö
ğ
õ
U U
ũ
E E E
ă
Ľ
ij.
ă
JU
Щ.
ĉ
Ð
БП
Ŝ
.≝
ē
<u>i</u>
Φ
Ъ
ŝ
fe
P
Ē
8
S
<u></u>
ę
S
ð
Ita
su
ë
ш.
Σ.
2
a
Q
Га
•

(Fuente: Propia)

STREAM	UNIDADES	19	20	21	22	23	30	37	39	40	41	42	46	47	50
TEMPERATURA	[°C]	121,0	121,3	148,5	148,8	162,2	6'66	162,6	205,0	184,7	99,9	216,0	27,1	152,3	152,3
PRESIÓN	[bar]	3,0	9,0	9,0	15,0	15,0	1,0	22,5	17,0	11,0	1,0	22,5	7,0	5,0	5,0
FLIJO MASICO	[kg/h]	23227,0	23227,0	24417,1	24417,1	25067,3	2277,8	25067,3	26031,1	24841,0	923,1	26681,3	3144,3	909,9	742,6
ENTALPIA	[kW]	-90120,9	-90112,5	-94458,4	-94450,0	-96811,4	-8410,4	-96798,8	-102827,8	-98481,9	-3408,4	-105151,5	-13854,1	-3338,1	-2724,4
02	[kg/h]	0'0	0'0	0'0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0'0	0,2	0,2	4,3	0,0	4,3	0,2	0,0	0,0	4,3	0'0	0,0	0,0
co	[kg/h]	0,1	0,1	1,2	1,2	3,9	0,1	3,9	1,3	0,2	0,0	4,0	0,0	0,1	0,1
$H_2$	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H <sub>2</sub> O	[kg/h]	20906,7	20906,7	22091,4	22091,4	22732,4	2270,9	22732,4	24146,7	22962,0	920,3	24787,7	3144,3	906,7	740,0
CH₄	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N <sub>2</sub>	[kg/h]	0'0	0'0	0'0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0
C₂H₄O₂	[kg/h]	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	0,1	2,8	6,2	6,1	0,1	6,3	0,0	0,1	0,1
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	82,3	82,3	86,0	86,0	88,1	6,7	88,1	204,3	200,5	2,7	206,3	0,0	3,0	2,4
TOM	[kg/h]	183,9	183,9	183,9	183,9	184,0	0,0	184,0	419,8	419,8	0,0	419,9	0,0	0,0	0,0
NO2	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
so₃	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CL <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
нсг	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOCOAL	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1138,0	1138,0	0,0	1138,0	0,0	0,0	0,0
BIOMASS	[kg/h]	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	0,0	2000,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ASH	[kg/h]	46,8	46,8	46,8	46,8	46,8	0,0	46,8	106,8	106,8	0,0	106,8	0,0	0,0	0,0
CACAO	[kg/h]	0'0	0,0	0'0	0,0	0'0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
- - -															

(Fuente: Propia)

STREAM	UNIDADES	53	54	55	57	58	61	62	63	64	68+99	71	76	80	92+73
TEMPERATURA	[°C]	98,9	98,9	165,2	151,5	152,3	99,9	25,0	99,2	90,0	38,0	80,0	98,0	216,0	99,9
PRESIÓN	[bar]	1,0	1,0	7,0	5,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	3,0	22,5	1,0
FLIJO MASICO	[kg/h]	2518,9	19134,3	3144,3	742,6	23931,1	1255,7	45350,0	1255,7	45350,0	46565,1	22317,1	22317,1	1529,8	99,0
ENTALPIA	[kW]	-6605,9	-80587,5	-12959,4	-3159,4	-95576,3	-4636,5	-2711,3	-5421,5	-1867,4	-7048,5	-87219,4	-86784,0	-5308,4	-365,4
02	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10249,1	0,0	10249,1	10249,1	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	186,0	0,0
co	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,9	0,0
$H_2$	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
H <sub>2</sub> O	[kg/h]	1325,6	18458,9	3144,3	740,0	22055,3	1251,9	725,6	1251,9	725,6	1924,6	20000,0	20000,0	1323,8	98,7
CH₄	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
$N_2$	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34375,3	0,0	34375,3	34375,3	0,0	0,0	0,0	0,0
C₂H₄O₂	[kg/h]	0,4	5,5	0,0	0,1	6,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,3	2,6	2,6	0,1	0,0
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	19,1	172,4	0,0	2,3	197,7	3,7	0,0	3,5	0,0	15,7	79,5	79,5	4,6	0,3
том	[kg/h]	28,1	391,6	0,0	0,0	419,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	183,9	183,9	0,1	0,0
	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO3	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CL <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
нсг	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOCOAL	[kg/h]	1138,0	0,0	0,0	0,0	1138,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOMASS	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2000,0	2000,0	0,0	0,0
ASH	[kg/h]	7,2	99,6	0,0	0,0	106,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	46,8	46,8	0,0	0,0
CACAO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

(Fuente: Propia)

				-										
STREAM	UNIDADES	92+73	96	97	621	801	961	AIRAMB	AIRAMBO	AIRBURN	AIRBURND	AIRHOTS	DRYCACAO	DRYCOAL
TEMPERATURA	[°C]	99,9	99,9	99,2	29,6	215,4	98,9	25,0	29,6	25,0	25,0	50,0	39,3	38,0
PRESIÓN	[bar]	1,0	1,0	1,0	1,1	20,5	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
FLIJO MASICO	[kg/h]	1354,7	21653,3	923,1	45350,0	1529,8	21653,3	116200,0	116200,0	2081,8	941,6	116200,0	1047,9	1303,9
ENTALPIA	[kW]	-5002,0	-87169,2	-3985,5	-2652,4	-5308,4	-87190,1	-6947,2	-6796,0	-124,3	-56,2	-6116,1	-305,9	-1425,0
02	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	10249,1	0,0	0,0	26261,2	26261,2	470,5	212,8	26261,2	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0'0	188,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0'0	0,0
co	[kg/h]	0,1	0'0	0,0	0'0	14,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0'0	0,0
$H_2$	[kg/h]	0,0	0'0	0,0	0'0	0,2	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0'0	0'0	0,0
H <sub>2</sub> O	[kg/h]	1350,5	19784,5	920,3	725,6	1324,7	19784,5	1859,2	1859,2	33,3	15,1	1859,2	72,9	126,5
CH₄	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0'0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0'0	0,0
$N_2$	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	34375,3	0,0	0,0	88079,6	88079,6	1578,0	713,8	88079,6	0,0	0,0
C₂H₄O₂	[kg/h]	0,1	5,9	0,1	0,0	1,6	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	4,0	191,5	2,6	0,0	0,1	191,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9
TOM	[kg/h]	0,0	419,7	0,0	0,0	0,1	419,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,1
NO2	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>3</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CL <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
нсг	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOCOAL	[kg/h]	0,0	1138,0	0,0	0,0	0,0	1138,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1138,0
BIOMASS	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ASH	[kg/h]	0,0	106,8	0,0	0,0	0,0	106,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2
CACAO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	975,0	0,0

(Fuente: Propia)

									,				
STREAM	UNIDADES	EXHAUSTE	FEED	FEEDDRY	FEWATER	GASAMB	GASEXA	GASOUDRY	GASOUT	INBURDRY	INBURNER	OUTWATER	PRODDRY
TEMPERATURA	[°C]	32,4	25,0	25,0	27,0	120,0	120,0	1899,2	1898,9	27,0	27,0	98,9	1899,2
PRESIÓN	[bar]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
FLIJO MASICO	[kg/h]	117102,0	260,2	117,7	3144,3	2326,4	1052,2	1052,2	2326,4	117,7	260,2	10150,5	1059,3
ENTALPIA	[kW]	-10065,5	-287,5	-129,9	-13854,5	-1922,0	-869,3	-189,4	-419,0	-51,7	-114,2	-42751,4	-186,1
02	[kg/h]	26261,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,3	33,7	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	617,0	279,1	279,1	617,0	0,0	0,0	0,0	279,1
co	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0
$H_2$	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	3,2	3,2	7,0	6,4	14,1	0,0	3,2
H <sub>2</sub> O	[kg/h]	2761,3	0,0	0,0	3144,3	121,9	55,2	55,2	121,9	11,8	26,0	9792,2	55,2
CH₄	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0
$N_2$	[kg/h]	88079,6	0,0	0,0	0,0	1580,4	714,8	714,8	1580,4	1,1	2,3	0,0	714,8
C₂H₄O₂	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	0,0
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	91,5	0,0
TOM	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	207,7	0,0
NO2	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
so₃	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	76,2	168,4	0,0	0,0
CL <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
нсг	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOCOAL	[kg/h]	0,0	260,2	117,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOMASS	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ASH	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	15,7	52,8	7,1
CACAO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

(Fuente: Propia)

STREAM						STEAMPEA	WASTECOL	WASTEDWA	WETCACAO
TEMPERATURA	[]0	1898,9	216,0	25,0	25,0	240,0	20,0	99,8	25,0
PRESIÓN	[bar]	1,0	22,5	1,0	1,0	33,1	1,0	1,0	1,0
FLIJO MASICO	[kg/h]	2342,1	28211,1	15,7	7,1	3144,3	12428,3	12428,3	1950,0
ENTALPIA	[kW]	-411,8	-110460,3	7,3	3,3	-11456,3	-53666,4	-52523,4	-4298,2
02	[kg/h]	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	[kg/h]	617,0	190,3	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
co	[kg/h]	0'0	18,9	0'0	0,0	0,0	0,1	0,1	0'0
H <sub>2</sub>	[kg/h]	7,0	0,2	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H <sub>2</sub> O	[kg/h]	121,9	26111,5	0'0	0,0	3144,3	12063,1	12063,1	975,0
CH₄	[kg/h]	0'0	0,1	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$N_2$	[kg/h]	1580,4	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H₄O <sub>2</sub>	[kg/h]	0'0	6,4	0'0	0,0	0,0	3,1	3,1	0,0
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	210,9	0'0	0,0	0,0	97,7	97,7	0,0
TOM	[kg/h]	0,0	420,0	0,0	0,0	0,0	207,8	207,8	0,0
NO2	[kg/h]	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NO	[kg/h]	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO3	[kg/h]	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CL <sub>2</sub>	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HCL	[kg/h]	0,0	0,0	0'0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOCOAL	[kg/h]	0,0	1138,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BIOMASS	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ASH	[kg/h]	15,7	106,8	15,7	7,1	0,0	52,8	52,8	0,0
CACAO	[kg/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	975,0

(Fuente: Propia)

Tabla AV.1. Resultados de los requerimientos de energía eléctrica de cada equipo para una condición de 216 °C

Equipo	[kW]
Bomba 1 (W1)	2,6
Bomba 2 (W2)	8,8
Bomba 3 (W3)	9'6
(Fuente: Propia)	

Equipo	<u>Š</u>
Bomba 4 (W4)	12,5
Bomba 5 (W5)	2'0
Ventilador 1 (W6)	58,9

Equipo	[kW]
Ventilador 2 (W7)	151,1
Filtro prensa (W8)	165,4
Total	409,6