

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**OBTENCIÓN DE UN BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO MEDIANTE
CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA A PARTIR DE
CASCARILLA DE ARROZ**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

RICARDO JAVIER CEDEÑO CEDEÑO
ricardojced13@yahoo.es

DIRECTOR: ING. MARCELO SALVADOR
marcelo.salvadorq@epn.edu.ec

Quito, Marzo 2016

© Escuela Politécnica Nacional 2016
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Ricardo Javier Cedeño Cedeño, declaro 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.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Ricardo Javier Cedeño Cedeño

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Ricardo Javier Cedeño Cedeño, bajo mi supervisión.

Ing. Marcelo Salvador
DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme culminar este objetivo con sabiduría y fortaleza, por impulsar mis pensamientos y guiar mis acciones.

A mis padres, Roberto y Diosa, que con sus sacrificios fomentaron en mí el espíritu de superación y trabajo; y por depositar su total confianza en mí.

A mis tías de quienes recibí un apoyo constante durante este largo trajinar; y en especial a mi tía Miriam quien fue el motor de positividad en mi vida y de motivación por culminar este proyecto.

A mis primos y en especial a mi prima Tannia por todo el cariño recibido y por su preocupación en la ejecución de este proyecto.

A mi ñaño Emanuel (chamito Senescyt) por su amor y preocupación.

Al Ing. Marcelo Salvador por su dirección y amistad, así como su predisposición para solucionar las inquietudes generadas en el desarrollo del proyecto.

Al Ing. Sebastián Taco por sus conocimientos y amistad, y por ser un verdadero amigo.

A todo el personal del Laboratorio de Operaciones Unitarias gracias por su colaboración y consejos, por su ejemplo de seres humanos y profesionales; y a Don Camilo por amabilidad y apoyo.

A mis amigas y amigos los Patanes FC (Gabo, Robert, Sebas), Pancheins, Fari, Pandemia, Cannibal, Tannita, flaco varón, Andre, Leos, mi pez quienes compartieron conmigo las diferentes etapas de la carrera y de quienes recibí una valiosa amistad.

DEDICATORIA

A lo más valioso que Dios me dio, mis abuelos, Roberto y Diosa, quienes con su amor, consejos, ejemplo, y fortaleza han sido y serán mi guía para seguir adelante y alcanzar mis objetivos

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	XI
INTRODUCCIÓN	XIII
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Cascarilla de arroz	1
1.1.1 Características y propiedades de la cascarilla de arroz	1
1.1.2 Producción nacional en el Ecuador	3
1.1.3 Aplicaciones energéticas de la cascarilla de arroz	4
1.2 Carbonización Hidrotérmica	5
1.2.1 El proceso HTC	6
1.2.1.1 Generalidades	6
1.2.1.2 Mecanismo de reacción	8
1.2.1.3 Rol e importancia del agua en el HTC	10
1.2.1.4 Aspectos energéticos del proceso	11
1.2.2 Influencia de los parámetros del proceso	13
1.2.2.1 Temperatura	13
1.2.2.2 Tiempo de residencia	15
1.2.2.3 Presión	15
1.2.2.4 Carga del sólido	15
1.2.2.5 pH	16
1.2.3 Tipos de materia prima para HTC	17
1.2.4 Productos del HTC	18
1.2.4.1 Sólidos	20
1.2.4.2 Líquidos	20
1.2.4.3 Gases	21
1.2.5 Integración del proceso HTC y la densificación	21
1.2.5.1 Densificación	21
1.2.5.2 Peletización	22
1.2.6 Potenciales usos del <i>hydrochar</i>	24
1.2.6.1 Portador de energía renovable	25
1.2.6.2 Catalizador	26
1.2.6.3 Mejora del suelo	26
1.2.6.4 Secuestro de carbono	27
1.2.6.5 Adsorbentes de carbón activado	28
1.2.7 Ventajas del HTC	28

2 PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1 Caracterización de la cascarilla de arroz(<i>Oryza sativa</i>).	33
2.1.1 Análisis aproximado	33
2.1.2 Caracterización térmica	34
2.1.3 Análisis de fibra	34
2.2 Evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en la carbonización hidrotérmica	35
2.2.1 Análisis granulométrico de la cascarilla de arroz	35
2.2.1.1 Análisis granulométrico y determinación del d80	35
2.2.2 Carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	36
2.3 Elaboración de los pellets mediante prensado y determinación de sus propiedades mecánicas y químicas	40
2.3.1 Obtención de los densificados	40
2.3.2 Evaluación de las propiedades de los pellets	41
2.4 Definición del diagrama de flujo y dimensionamiento de los equipos necesarios para una planta piloto de producción de biocombustible sólido de 1 500 kg/día de capacidad	42
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1 Resultados de la caracterización de la cascarilla de arroz	45
3.1.1 Resultados del análisis aproximado	45
3.1.2 Resultados de la caracterización térmica	46
3.1.3 Resultados del análisis de fibra	47
3.2 Resultados de la evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en la carbonización hidrotérmica	48
3.2.1 Resultado del análisis granulométrico de la cascarilla de arroz y de la relación de carga	48
3.2.2 Resultados de la carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	49
3.2.2.1 Efecto de los diferentes parámetros de operación de la cascarilla de arroz en la carbonización hidrotérmica	50
3.2.2.2 Efecto sobre el rendimiento másico en la carbonización hidrotérmica	53
3.2.2.3 Optimización del rendimiento en la carbonización hidrotérmica	58
3.2.2.4 Efecto sobre el poder calórico y eficiencia energética en la carbonización hidrotérmica	59
3.2.2.5 Optimización del poder calórico y eficiencia energética en la carbonización hidrotérmica	67
3.2.2.6 Caracterización fisicoquímica del <i>hydrochar</i>	69
3.3 Resultados de la elaboración de pellets mediante prensado y determinación de sus propiedades físicas y químicas	72
3.3.1 Resultados de la obtención de los densificados	72
3.3.2 Resultados de las propiedades de los pellets	74

3.4 Resultados de la definición del diagrama de flujo y dimensionamiento de los equipos necesarios para una planta piloto de producción de biocombustibles sólidos de 1 500 kg/día de capacidad	76
3.4.1 Capacidad de la planta	76
3.4.2 Balance de masa	77
3.4.2.1 Diagrama de bloques del proceso de producción del <i>hydrochar</i> (BFD)	79
3.4.2.2 Diagrama de Gantt	81
3.4.2.3 Diagrama de flujo del proceso de producción del <i>hydrochar</i> (PFD)	81
3.4.2.4 Descripción del proceso	83
3.4.3 Balance de energía	85
3.4.4 Dimensionamiento de los equipos principales para la planta piloto	85
3.4.4.1 Resultados del diseño del reactor para la carbonización hidrotérmica a escala piloto	86
3.4.4.2 Resultados del diseño del tanque mezclador	89
3.4.4.3 Resultados del diseño del molino de cuchillas	91
3.4.5 Resultados del análisis de prefactibilidad económica de la planta de producción	93
3.4.5.1 Costo de inversión para la planta de biocombustible sólido	94
3.4.5.2 Ingresos	98
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
4.1 Conclusiones	101
4.2 Recomendaciones	103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXOS	114

INDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1.1. Análisis inmediato de la cascarilla de arroz	1
Tabla 1.2. Análisis de fibra de la cascarilla de arroz	2
Tabla 1.3. Cantidades anuales de los principales agro-residuos en el Ecuador	3
Tabla 1.4. Comparación de las condiciones de reacción y la distribución de productos de procesos termoquímicos	19
Tabla 1.5. Distribución de los productos del proceso HTC para diferentes sustratos	20
Tabla 3.1. Resultado de la caracterización física de la cascarilla de arroz	45
Tabla 3.2. Resultado del análisis de fibra de la cascarilla de arroz	47
Tabla 3.3. Poder calórico, rendimiento y eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica para cada tratamiento realizado	52
Tabla 3.4. Condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de la reacción	59
Tabla 3.5. Condiciones óptimas para maximizar el poder calórico de la reacción	68
Tabla 3.6. Condiciones óptimas de las variables de la carbonización hidrotérmica para maximizar la eficiencia energética de la reacción	69
Tabla 3.7. Parámetros óptimos en la carbonización hidrotérmica	70
Tabla 3.8. Resultados del análisis proximal del <i>hydrochar</i> obtenido a partir de cascarilla de arroz	71
Tabla 3.9. Parámetros considerados para la obtención de pelles en la densificación	73
Tabla 3.10. Resultados de las propiedades físicas y químicas de los pellets	74
Tabla 3.11. Producción anual, mensual y diaria de la cascarilla de arroz	76
Tabla 3.12. Cantidades iniciales de la materia prima por día y por periodo	77
Tabla 3.13. Codificación de las operaciones unitarias en el PFD	83
Tabla 3.14. Balance de Energía en la obtención del <i>hydrochar</i>	85

Tabla 3.15. Dimensiones del reactor batch para la carbonización hidrotérmica	87
Tabla 3.16. Espesor calculado, por corrosión y nominal del reactor	88
Tabla 3.17. Características y dimensiones del agitador	89
Tabla 3.18. Dimensiones de la cabeza estándar para un diámetro de 46 in	90
Tabla 3.19. Características y dimensiones del agitador	91
Tabla 3.20. Especificaciones técnicas de la trituradora de cuchillas M-101	91
Tabla 3.21. Parámetros del proyecto de inversión de la planta de producción de <i>hydrochar</i>	93
Tabla 3.22. Sueldos de mano de obra directa e indirecta de la planta de <i>hydrochar</i>	94
Tabla 3.23. Costos de los equipos principales de la planta de producción del <i>hydrochar</i>	94
Tabla 3.24. Costos fijos de producción anual	95
Tabla 3.25. Costos de materia prima, insumos y servicios	96
Tabla 3.26. Monto de la inversión total para la planta de producción de <i>hydrochar</i>	97
Tabla 3.27. Monto de ingresos por ventas de los productos de la carbonización hidrotérmica	98
Tabla 3.28. Resultados de los índices financieros	99
Tabla 3.29. Flujo de caja para la planta de biocombustible sólido hasta el año 4	100
Tabla AII.1. Cálculo del poder calórico utilizando una tabla de Excel	120
Tabla AVI.1. Datos obtenidos experimentalmente en el análisis granulométrico de la cascarilla de arroz	130
Tabla AVIII.1. Masa y densidad de las materias primas que ingresan al reactor batch	133
Tabla AVIII.2. Clases de cabezas para tanques cilíndricos	136
Tabla AVIII.3. Dimensiones de la cabeza estándar para un diámetro de 46 in	148
Tabla AIX.1. Especificaciones técnicas del reactor de alta presión RHTC-301	149

Tabla AIX.2. Especificaciones técnicas de la trituradora de cuchillas MO-101	151
Tabla AIX.3. Especificaciones técnicas del tanque mezclador TK-201	152

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1. Rutas de conversión de biomasa lignocelulósica	5
Figura 1.2. Proceso de conversión hidrotérmica con respecto a la temperatura y presión de la reacción	7
Figura 1.3. Efectos del pretratamiento térmico en la estructura de la biomasa	8
Figura 1.4. Propiedades físicas del agua con la temperatura, a 24 MPa	10
Figura 1.5. Comparación de procesos de conversión de biomasa, basado en la eficiencia del carbono (CE)	12
Figura 1.6. Distribución de los productos del proceso HTC	18
Figura 2.1. Esquema del diseño seguido para la resolución de la metodología propuesta	32
Figura 2.2. Equipo para la carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	36
Figura 2.3. Variables experimentales para la determinación de la eficiencia energética del proceso de obtención de <i>hydrochar</i> a partir de cascarilla de arroz	38
Figura 2.4. Prensa utilizada en el proceso de prensado del <i>hydrochar</i>	41
Figura 3.1. Diagramas de las 3 repeticiones de los análisis de TGA en la cascarilla de arroz	46
Figura 3.2. Curva granulométrica de la cascarilla de arroz	49
Figura 3.3. Fotografías de los carbonizados obtenidos en la carbonización hidrotérmica después de realizar los tratamientos T1, T2 y T3	51
Figura 3.4. Fotografías de los carbonizados obtenidos de la carbonización hidrotérmica después de realizar los tratamientos T4, T5 y T6	51
Figura 3.5. Fotografías de los productos obtenidos de la carbonización hidrotérmica después de realizar los tratamientos T7, T8 y T9	51
Figura 3.6. Diagrama de Pareto para evaluar los efectos estandarizados de las variables experimentales sobre el rendimiento del proceso de carbonización hidrotérmica	54

Figura 3.7. Efecto de las variables sobre el rendimiento del proceso de carbonización hidrotérmica	56
Figura 3.8. Interacción entre la temperatura y el tiempo respecto al rendimiento	57
Figura 3.9. Interacción entre el tiempo y la temperatura respecto al rendimiento	57
Figura 3.10. Superficie de respuesta para el rendimiento de la reacción carbonización hidrotérmica	58
Figura 3.11. Diagrama de Pareto para evaluar los efectos estandarizados de las variables experimentales sobre el poder calórico del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	60
Figura 3.12. Diagrama de Pareto para evaluar los efectos estandarizados de las variables experimentales sobre la eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	60
Figura 3.13. Efecto de las variables sobre el poder calórico del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	61
Figura 3.14. Efecto de las variables sobre la eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz	62
Figura 3.15. Interacción entre la temperatura respecto al poder calórico y el tiempo	63
Figura 3.16. Interacción entre el tiempo respecto al poder calórico y la temperatura	64
Figura 3.17. Interacción entre la temperatura y el tiempo respecto a la eficiencia energética	65
Figura 3.18. Interacción entre el tiempo y la temperatura respecto a la eficiencia energética	66
Figura 3.19. Superficie de respuesta para el estudio del poder calórico de la reacción de carbonización hidrotérmica	67
Figura 3.20. Superficie de respuesta para el estudio de la eficiencia energética de la reacción de la carbonización hidrotérmica	68
Figura 3.21. Muestra de <i>hydrochar</i> obtenido a las condiciones de optimización	70

Figura 3.22. Fotografías de los densificados obtenidos en la prensa hidráulica después de realizar los tratamientos T1 y T2	72
Figura 3.23. Fotografías de los densificados obtenidos en la prensa hidráulica después de realizar los tratamientos T3 y T4	73
Figura 3.24. Diagrama de bloques del ingreso de la pasta al proceso de reacción hidrotérmica	77
Figura 3.25. Diagrama de bloques del balance en el filtrador	79
Figura 3.26. Diagrama de bloques del proceso de carbonización hidrotérmica para la obtención del <i>hydrochar</i>	80
Figura 3.27. Diagrama de Gantt del proceso para la obtención del <i>hydrochar</i>	81
Figura 3.28. Diagrama de flujo del proceso de carbonización hidrotérmica para la obtención del <i>hydrochar</i>	82
Figura AIII.1. Resultados del método de Van Soest de la cascarilla de arroz	121
Figura AV.1. Diagrama TGA para cascarilla de arroz correspondiente a la primera repetición	128
Figura AV.2. Diagrama TGA para cascarilla de arroz correspondiente a la segunda repetición	129
Figura AV.3. Diagrama TGA para cascarilla de arroz correspondiente a la tercera repetición	129
Figura AVIII.1. Volumen de cabezas elípticas	137
Figura AVIII.2. Velocidad de pérdida por corrosión	140
Figura AVIII.3. Relaciones entre las dimensiones del reactor y el impulsor	141
Figura AVIII.4. Relaciones de las dimensiones del agitador	142
Figura AVIII.5. Volumen de cabezas ASME bridada y alabeada	144
Figura AIX.1. Reactor de alta presión reportado por catálogo	150
Figura AIX.2. Tanque mezclador reportado por catálogo	153

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	115
Normas para el análisis aproximado de la cascarilla de arroz	
ANEXO II	119
Determinación del poder calórico, norma ASTM D 2015-77	
ANEXO III	121
Resultados del análisis de fibra de la cascarilla de arroz	
ANEXO IV	123
Normas para evaluación de las propiedades de los pellets	
ANEXO V	128
Termogramas para el análisis de TGA de la cascarilla de arroz	
ANEXO VI	130
Análisis granulométrico de la cascarilla de arroz	
ANEXO VII	131
Determinación de la capacidad de la planta	
ANEXO VIII	133
Dimensionamiento de los equipos principales	
ANEXO IX	149
Especificaciones de catálogos	

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo el estudio de la obtención de un biocombustible sólido mediante carbonización hidrotérmica a partir de la cascarilla de arroz.

Primero se procedió a realizar una caracterización física, química y térmica de la cascarilla de arroz, evidenciando que posee propiedades fisicoquímicas no uniformes, posteriormente el proceso se divide en dos etapas: el proceso HTC y la densificación.

En el proceso HTC se evaluó el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre el rendimiento, poder calórico y eficiencia energética en la obtención del *hydrochar*, para lo cual se aplicó un diseño factorial 3^2 en el que se fijó tanto la relación de carga como la granulometría y se determinó que la temperatura y el tiempo de residencia afectan en la reacción, pero la temperatura es la variable cuyo efecto es mayor, se obtuvo que el rendimiento disminuye, mientras que el poder calórico aumenta y para la eficiencia energética los valores de optimización fueron de 210 °C y 10 min y a esas condiciones la eficiencia energética y el rendimiento tuvieron los valores de 69,05 % y 90,40 % respectivamente.

Como productos de la carbonización hidrotérmica se obtuvo el *hydrochar* y el agua de proceso.

El *hydrochar* o biocombustible sólido posee propiedades fisicoquímicas superiores en comparación con la cascarilla de arroz pura. El poder calórico aumentó en 33,00 %, al pasar de 15,36 a 20,42 MJ/kg, el contenido de humedad disminuyó en un 16,83 %, aumentó el contenido de carbono fijo y disminuyó en un 14,18 % la cantidad de ceniza comprobando la mejora en la calidad del biocombustible.

Pellets de *hydrochar* se produjeron utilizando una prensa hidráulica que funciona a 140 °C y 100 kgf/cm². Las muestras densificadas presentaron las siguientes propiedades: alta densidad de 1,32 g/cm³, hidrofobicidad o resistencia en agua de

15,20 %, resistencia a la compresión de 33,38 Mpa, durabilidad y resistencia al impacto de 99,50 % y 100,00 % respectivamente.

Una vez determinadas las condiciones de operación con las cuales se obtuvo la mayor eficiencia energética, se procedió al diseño de una planta de biocombustible sólido de acuerdo a la capacidad de 1 500 kg/día de cascarilla de arroz con una producción de 862 kg/día de *hydrochar* y luego se diseñó el reactor batch y el tanque mezclador.

Finalmente el VAN y una TIR fueron de 6 197,83 USD y un 9,00 % respectivamente y el costo beneficio de 1,17 por lo tanto el proceso resultó rentable.

INTRODUCCIÓN

Después del carbón y el petróleo, la biomasa es la tercera fuente de energía primaria más grande en el mundo siendo un combustible renovable y sostenible, que reduce significativamente las emisiones netas de carbono y los gases de efecto invernadero en comparación con los combustibles fósiles (Chen, Xing y Han, 2009, p. 2690).

Sin embargo, la biomasa posee propiedades fisicoquímicas no uniformes como la baja densidad aparente, alto contenido de oxígeno, bajo contenido de carbono, baja densidad energética, alta naturaleza fibrosa, alta composición de metal alcalino y alcalinotérreo, alto contenido de humedad, y naturaleza hidrófila. Estas propiedades son altamente ineficientes e influyen en el transporte, manipulación, almacenamiento, combustión, y su baja conversión para el desarrollo de la bioenergía. Para hacer frente a estas limitaciones, la biomasa tiene que ser pre-procesada o pre-tratada antes de ser utilizada como fuente de energía eficiente (Kambo y Dutta, 2014, pp. 182-184).

La carbonización hidrotérmica se define como un proceso de conversión termoquímica que combina biomasa con agua a presión durante un período de tiempo a temperaturas moderadas de 180 hasta 230 °C, donde el agua actuará como solvente, catalizador y reactante (Román, Nabais, Laginhas, Ledesma y González, 2012, p. 79).

De la carbonización se forman productos sólidos, líquidos y gaseosos, siendo el de mayor importancia el sólido (*hydrochar*) que posee propiedades fisicoquímicas únicas, es estable, hidrófobo, posee un alto poder calórico similar al del carbón lignito y tiene enormes aplicaciones debido a su complejidad química, productos como biocombustible para supercondensadores, de catalizador nanoestructurado de carbono, de adsorbente para cobre y cadmio de aguas contaminadas, como fertilizante para el suelo (Hoekman, Broch, Robbins, Zielinska y Felix ,2013, pp. 113-115).

Por otra parte, los productos líquidos contienen sustancias potencialmente tóxicas como fenoles, furfurales, y sus derivados, que abren oportunidades para la digestión anaeróbica para producir biogás, agua fertilizada para uso agrícola o producción de combustible líquido (Reza et al., 2014, pp. 12-13).

En este estudio se utiliza a la cascarilla de arroz como un biocombustible sólido. Una aplicación tecnológica para el *hydrochar* es la densificación o compactación para fabricar pellets. Esta es una forma de aumentar la densidad energética y aparente para superar las dificultades de manipulación, almacenamiento y transporte para la obtención de un producto de mejor calidad (Román et al., 2012, p. 78). Estos pellets pueden ser utilizados fácilmente en sistemas de co-combustión, gasificación y pirólisis (Kaliyan y Morey, 2009, p. 337).

La finalidad de este proyecto es desarrollar un proceso eficiente, amigable con el medio ambiente que solucione el aprovechamiento de la cascarilla de arroz obteniendo un nuevo producto densificado en forma de pellet, el cual puede ser usado en estufas y calderas como combustible domiciliario, comercial e industrial, y cuyo uso disminuya la dependencia de derivados de petróleo y genere ingresos económicos, de esta manera se busca un aprovechamiento integral de la biomasa convirtiéndola en bioenergía.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 CASCARILLA DE ARROZ

1.1.1 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz se considera un tejido vegetal formado por celulosa y sílice, elementos que permiten un buen rendimiento como combustible (Valverde, López y Yanes, 2007, p. 255).

La cascarilla de arroz es un subproducto del proceso de la molienda de arroz y es uno de los desechos agrícolas más ampliamente disponibles en países productores de arroz alrededor del mundo, los nombres más comunes son cáscara, salvado y paja de arroz (Kumar, Mohanta, Kumar y Parkash, 2012, p. 87).

Una manera de evaluar el contenido energético de un agro-residuo o su calidad como biocombustible es por medio de un análisis aproximado o inmediato. El análisis inmediato determina características principales como la humedad, materia volátil, cenizas y su valor calorífico.

Un análisis aproximado para la cascarilla de arroz se presenta en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Análisis inmediato de la cascarilla de arroz

PROPIEDAD	VALOR
Humedad (%)	4,2
Volátiles (%)	62,0
Carbono Fijo (%)	17,7
Cenizas (%)	16,1
Poder calórico (MJ/kg)	15,1
Densidad (kg/m ³)	296,0

(Kalderis, Kotti, Méndez y Gascó, 2014, p. 478)

El contenido de cada una de las propiedades señaladas depende de la variedad de arroz, la química del suelo, las condiciones climáticas, e incluso la localización geográfica.

La principal característica de la cascarilla de arroz es su poder calórico que depende directamente de la humedad a la que se encuentre el material (Giaccio et al., 2006, p. 5).

En la Tabla 1.2 se indica un análisis de fibra para la cascarilla de arroz, este análisis permite identificar los componentes primarios de esta biomasa.

Tabla 1.2. Análisis de fibra de la cascarilla de arroz

PROPIEDAD	VALOR
Celulosa (%)	14,9
Hemicelulosa (%)	39,8
Lignina (%)	11,3
Solubles acuosos (%)	12,9
Ceniza (%)	21,1

(Lynam, Reza, Yan, Vásquez y Coronella, 2014, p. 178)

En la Tabla 1.2 se muestra la composición lignocelulósica de la cascarilla de arroz compuesta de celulosa, hemicelulosa, lignina, ceniza y solubles acuosos.

La cascarilla de arroz de la Tabla 1.2 contiene alrededor de un 80,0 % de materia orgánica como celulosa, lignina, y minerales tales como sílice, álcalis y oligoelementos (Kumar et al., 2012, p. 88).

En comparación con otros combustibles de biomasa, la cascarilla de arroz posee un alto valor en el contenido de cenizas, entre un rango de 10,0-24,0 % y entre 87,0 a 97,0 % es sílice (Rozainee et al., 2008, p. 704).

1.1.2 PRODUCCIÓN NACIONAL EN EL ECUADOR

Alrededor del 20 % de todo el peso del grano de arroz es cascarilla de arroz. En el 2008, la producción de granos de arroz en el mundo era de 661 millones de toneladas, y en consecuencia se produjeron 132 millones de toneladas de cascarilla de arroz (Kalderis et al., 2014, p. 478).

El cultivo de arroz en el Ecuador se realiza tanto en el invierno o como en el verano, se estima que en el 2 012 la producción era de 728 290 toneladas por año.

El Ministerio de Electricidad y Energía Renovable (2012), señala que la cascarilla de arroz es uno de los principales residuos agroindustriales que dispone el Ecuador (p. 27), en esta clasificación se ubica en el quinto puesto con una cantidad promedio de 265 218 t/año como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Cantidades anuales de los principales agro-residuos en el Ecuador

ORIGEN	CANTIDAD(t/año)
Cacao	4 363 985
Maíz duro seco	501 085
Palma africana	339 840
Caña para azúcar	321 708
Arroz en cáscara	265 218
Banano	229 360
Caña otros usos	239 360
Papa	222 725
Maíz suave seco	136 101
Plátano	82 742

(MEER, 2012, p. 27)

El MAGAP (2012), señala que cerca del 95 % de la producción nacional de arroz se ubica en las provincias de Guayas, Los Ríos y Manabí, teniendo a Daule y Babahoyo como cantones de mayor producción. En estas provincias se ubican más de la mitad de piladoras de arroz, con un total de 1 066 empresas (p. 2).

Las piladoras se clasifican en primera y segunda categoría, y se diferencian por la capacidad de procesamiento. Las de primera categoría operan en cualquier época del año y procesan más de 20 qq/h y en todo el Ecuador existieron 312; mientras que las de segunda categoría operan solo en época de cosecha y procesan menos de 20 qq/h, correspondiente a 754 a nivel nacional (Echeverría Cruz y López Mena, 2010, p. 12).

1.1.3 APLICACIONES ENERGÉTICAS DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Diferentes aplicaciones de la cáscara de arroz dependen de sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, el uso directo de este agro-residuo como combustible ha sido visto en las plantas de energía. Además, la cáscara de arroz encuentra su uso como materia prima para la síntesis y fuente de desarrollo de nuevas fases y compuestos (Bonten y Wösten, 2012, p. 21).

Debido a la alta capacidad de energía de la cáscara de arroz (dos barriles de petróleo son equivalentes a una tonelada de cáscara de arroz), gran cantidad de cáscara de arroz ha sido utilizado como biocombustible para calderas eléctricas, produciendo vapor para secado y para el proceso de cocción (Chao-Lung, Le Anh-Tuan y Chun-Tsun, 2011, p. 3769).

Esta agro-residuo tiene un gran volumen, y como consecuencia es menos eficiente; pero la cáscara de arroz puede ser utilizada en forma de pellets o briquetas para ahorrar espacio en el almacenamiento y conseguir que el transporte sea económico.

Si bien hay algunos usos establecidos para la cáscara de arroz, pero en la mayoría de países productores de arroz todavía se considera un producto de desecho y que a menudo es quemada o arrojada a la basura, ya sea al aire libre o en vertederos. La cáscara de arroz ha sido ampliamente estudiado para la producción de carbón activado a través de una pirólisis convencional (Kalderis, Hawthorne, Clifford y

Gidakos, 2008, p. 320). Sin embargo, los estudios de carbonización hidrotérmica sobre la cáscara de arroz son muy pocos (Kalderis et al., 2014, p. 478).

La cáscara de arroz se define como fuente de energía renovable y la conversión a combustibles en forma de calor, vapor, gas o líquidos haría beneficiar a los países que no tienen recursos energéticos tradicionales y así tener un suministro abundante de este agro-residuo.

Promover el uso de la cáscara de arroz para el sector de la energía mitigaría los problemas ambientales locales, por ejemplo, la cáscara de arroz de dumping y la quema a cielo abierto, y la reducción de gases de efecto invernadero a la comunidad y el medio ambiente (Thao, Kurisu y Hanaki, 2011, p. 3 657).

El diagrama de flujo de la Figura 1.1 presenta distintas tecnologías para procesos de conversiones en productos energéticos para la utilización en hogares, principalmente para cocina, calefacción y secado, con las tecnologías más ampliamente disponibles.

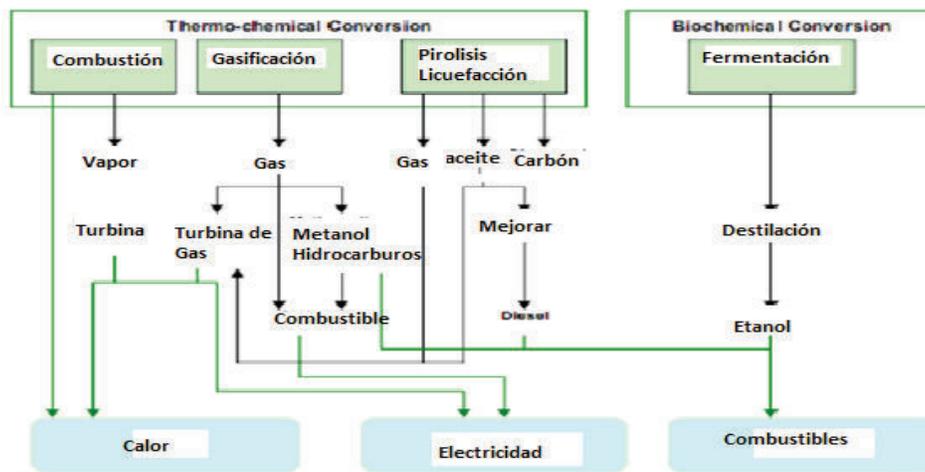


Figura 1.1. Rutas de Conversión de biomasa lignocelulósica (UNEP, 2009, p. 14)

1.2 CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

1.2.1 EL PROCESO HTC

1.2.1.1 Generalidades

La carbonización hidrotérmica (HTC) conocida también como torrefacción húmeda o proceso HTC es una técnica de conversión termoquímica de materia prima orgánica en un producto sólido muy rico en carbono. Durante el proceso la biomasa se mezcla con el agua y se calienta en un sistema confinado a un rango de temperatura de 180-260 °C con tiempos de reacción desde 5 minutos a 4 horas bajo presión de 2-6 MPa (Hoekman et al., 2013, pp. 113-114; Libra et al., 2011, pp. 71-72).

Generalmente la presión de reacción no es controlada en el proceso y se mantiene en autógeno con la presión de vapor del agua correspondiente a la temperatura de reacción. El proceso HTC tiene gran importancia en la producción de un producto sólido denominado *hydrochar* debido a que tiene varias aplicaciones de valor agregado en la industria y en el medio ambiente (Funke y Ziegler, 2010, pp. 160-161; Hoekman et al., 2013, p. 71).

El proceso hidrotérmico se puede clasificar además en dos técnicas: la licuefacción hidrotérmica (HTL) y la vaporización hidrotérmica (HTV) o gasificación hidrotérmica (HTG), que se consigue a temperaturas superiores a 260 °C aumentando la intensidad de reacción (Pavlovič, Knez y Škerget, 2013, pp. 8 003-8 004).

El proceso HTC se lleva a cabo en presencia de agua y por lo tanto la materia prima no se ve afectada por el alto contenido de humedad, esto permite que en el proceso de pre-secado no se elimine la humedad de la biomasa. En la Figura 1.2 se esquematiza la clasificación del proceso hidrotérmico con respecto a la temperatura y a la presión.

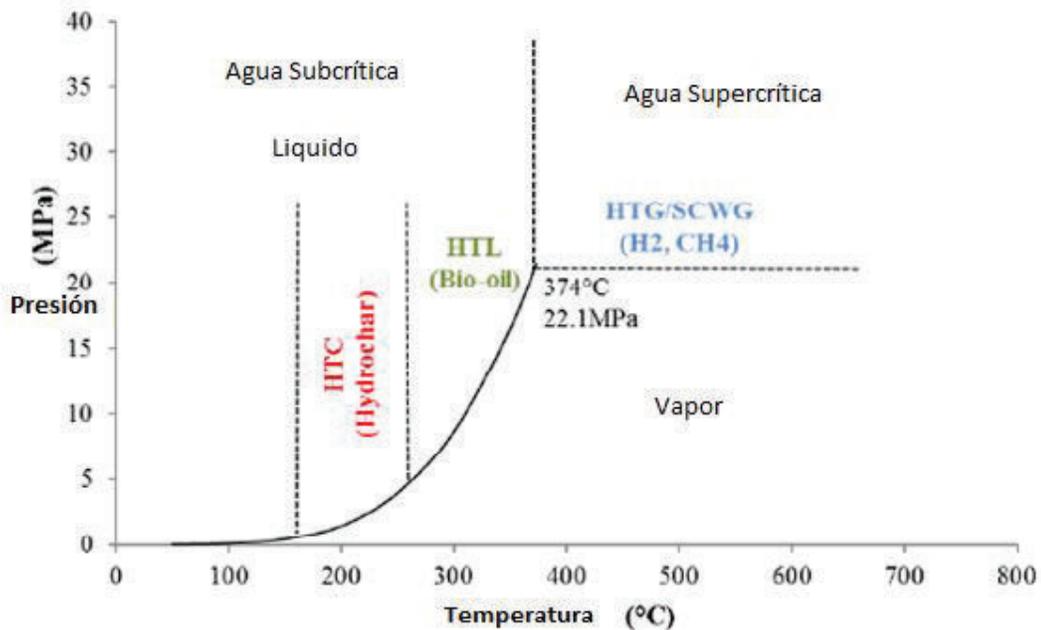


Figura 1.2. Proceso de conversión hidrotérmica con respecto a la temperatura y presión de la reacción (Kambo, 2014, p. 23)

En la actualidad existen otros pre-tratamientos térmicos convencionales, como la torrefacción en seco y la pirólisis lenta, pero a diferencia de la carbonización hidrotérmica en ellos hay una pérdida enorme de energía intensiva. En la carbonización hidrotérmica se forman tres productos principales: sólido (*hydrochar*), líquido (bio-aceite en agua) y pequeñas fracciones de gases (principalmente CO₂). Las propiedades fisicoquímicas y la distribución porcentual de los productos se rigen por la temperatura de reacción (Yan, Hastings, Acharjee, Coronella y Vásquez, 2010, pp. 4 738-4 739).

El rendimiento másico del *hydrochar* varía de 40 a 70 % y la relación de densificación de energía obtenido a través del proceso HTC es significativamente más alto que el obtenido en la torrefacción en seco (Yan, Acharjee, Coronella y Vásquez, 2009, pp. 435-436). Para mejorar las propiedades químicas y reducir la condiciones de operación en la obtención del *hydrochar* se recomienda la adición de ácidos y sales (Lynam, Reza, Vasquez y Coronella, 2012, p. 272).

El producto sólido (*hydrochar*) se vuelve más friable que la materia prima y por lo tanto requiere menos energía para la molienda. Por otra parte, estas partículas

pulverizadas tienen una forma esférica que puede facilitar el proceso de fluidización durante la gasificación o en una planta de energía de carbón (Tremel, Stemann, Herrmann, Erlach y Spliethoff, 2012, p. 397).

1.2.1.2 Mecanismo de reacción

En la Figura 1.3 se muestra de manera esquemática los cambios en la estructura de la biomasa lignocelulósica al someterse a un pretratamiento térmico.

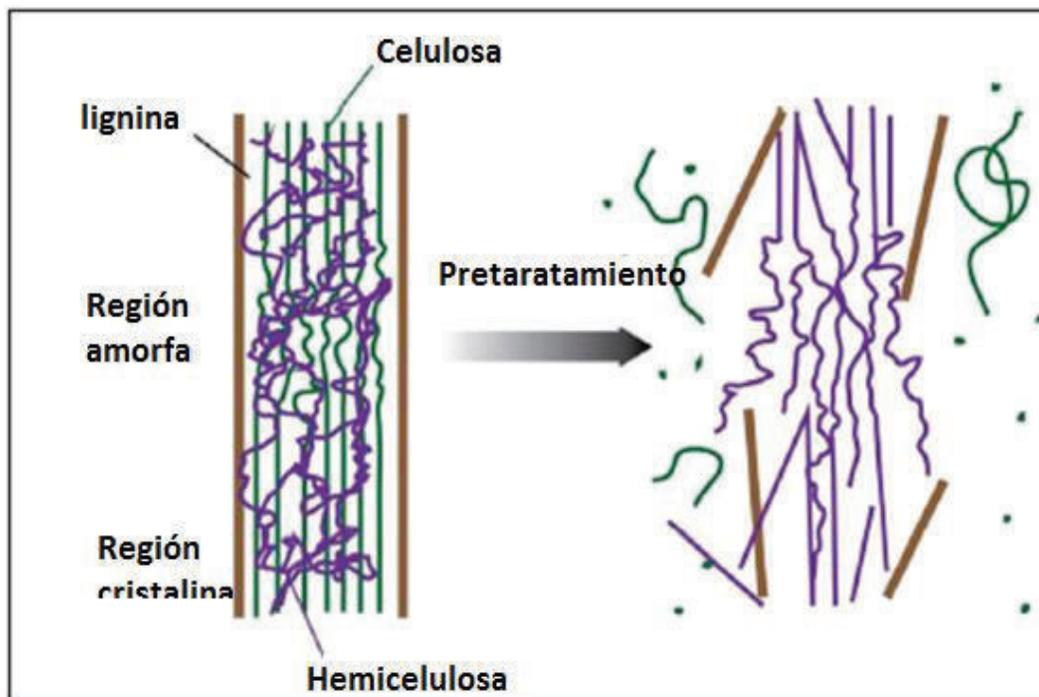


Figura 1.3. Efectos del pretratamiento térmico en la estructura de la biomasa (Tumuluru, Sokhansanj, Wright, Hess y Boardman, 2011, p. 385)

En la carbonización hidrotérmica se presentan una serie de reacciones que integran procesos como hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, la condensación por polimerización y aromatización, que permiten obtener un carbón con alta densidad energética (Libra et al., 2011, p. 74).

Funke y Ziegler (2010) señalan que estas reacciones son una compleja red de diferentes rutas de reacción que no son consecutivas, y cuya naturaleza depende del tipo de alimentación al proceso (p. 163).

Generalmente las reacciones exotérmicas de deshidratación y descarboxilación son las que rigen el proceso, debido a ello la cantidad de energía desprendida aumenta con una carbonización más intensa (Funke y Ziegler, 2010, p. 162).

El grado de carbonización está influenciado por la temperatura de reacción y el tiempo de residencia, en donde las altas temperaturas y largos tiempos de reacción determinan un *hydrochar* con un alto contenido de carbono y un elevado valor calorífico, pero también un menor rendimiento de masa y energía (Erlach, Harder, y Tsatsaronis, 2012, p. 153).

La desoxigenación ocurre cuando se separa el oxígeno (O₂) de los compuestos orgánicos en forma de dióxido de carbono (CO₂) y de agua (H₂O) y es deseable ya que reduce la polaridad de moléculas y también aumenta el valor calorífico del *hydrochar* (Funke y Ziegler, 2010, p. 164).

Los compuestos orgánicos en presencia de agua se hidrolizan con una menor energía de activación dando lugar a la ruptura de los enlaces químicos que conforman los bio-macromoléculas. De manera general, la celulosa se hidroliza por encima de 220 °C, la hemicelulosa se descompone entre 180-200 °C y la mayor parte de la lignina permanece inerte a temperaturas menores a 200 °C (Funke y Ziegler, 2010, p. 163). El tratamiento hidrotérmico por descarboxilación a un temperatura mayor a 150 °C degrada los grupos carboxilos (-COOH) y carbonilos (-C=O) produciendo respectivamente CO y CO₂.

La eliminación de grupos hidroxilos y carboxilos conducen a la creación de fragmentos insaturados de bio-macromoléculas, altamente reactivas que se unen por polimerización vía condensación, ocasionando la pérdida de una pequeña molécula (generalmente H₂O).

En condiciones hidrotérmicas existen estructuras aromáticas muy estables que resultan de la aromatización de polímeros, a menudo consideradas como bloques de construcción del *hydrochar* (Funke y Ziegler, 2010, pp. 164-165).

1.2.1.3 Rol e importancia del agua en el HTC

El efecto de la temperatura sobre las propiedades físicas del agua se observa en la Figura 1.4.

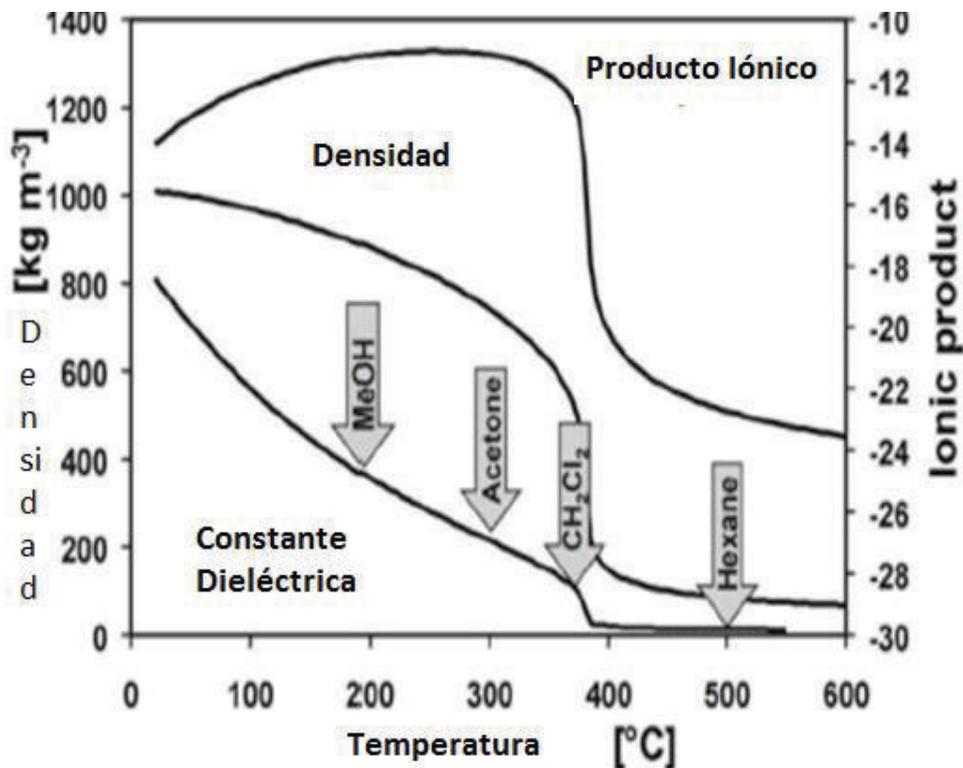


Figura 1.4. Propiedades físicas del agua con la temperatura, a 24 MPa (Kritzer y Dinjus, 2001, p. 208)

A 200 °C y a 24 MPa, el comportamiento dieléctrico del agua es parecida al del metanol a temperatura ambiente, a 300 °C el agua es semejante a la acetona, a 370 °C el agua es similar a cloruro de metileno, y a 500 °C el agua es similar al hexano (Kritzer y Dinjus, 2001, p. 208).

El agua subcrítica se considera como agua que tiene una fase líquida y que actúa en la carbonización hidrotérmica como un disolvente no polar, mejorando la solubilidad de los compuestos orgánicos. A altas temperaturas y altas presiones presenta características ácidas y básicas debido a que se disocia en iones ácidos hidronio (H_3O^+) e iones básicos hidróxido (OH^-) (Kalinichev y Churakov, 1999, p. 412; Kritzer y Dinjus, 2001, p. 208).

Peterson et al. (2008) señala que el valor de la densidad del agua en estado subcrítico se encuentra dentro de la densidad del líquido y del vapor de agua, y además tiene propiedades de difusión de un gas (p. 34).

A excepción del mercurio, el agua subcrítica conduce más fácilmente el calor que cualquier otro líquido, por tal motivo acelera el proceso de conversión térmica de la carbonización hidrotérmica (Funke y Ziegler, 2010, p. 72).

El proceso de carbonización hidrotérmica utiliza agua debido a que es barata, no es tóxica, y esta inherentemente presente en la biomasa húmeda (Hashaikeh, Fang, Butler, Hawari y Kozinski, 2007, pp. 1614-1615).

El agua de la carbonización hidrotérmica desmineraliza la biomasa arrastrando las impurezas inorgánicas y reduciendo la cantidad de cenizas del producto sólido (Reza, Lynam, Uddin y Coronella, 2013, p. 87).

1.2.1.4 Aspectos energéticos del proceso

La carbonización hidrotérmica se describe como un proceso exotérmico espontáneo que una vez activado libera hasta un tercio de la energía de combustión a partir de la deshidratación de los carbohidratos de la biomasa (Titirici, Thomas y Antonietti, 2007, p. 788).

La cantidad de calor liberado es un índice de la intensidad del proceso y depende

sobretudo de la materia prima utilizada y de las condiciones del proceso, principalmente temperatura y tiempo de residencia. Sin embargo, es importante tener en cuenta que aunque la temperatura tiene una fuerte influencia en la cinética de los mecanismos de reacción, esta no influye en la cantidad de calor liberado. Esto significa que es posible tener la misma cantidad de calor liberado con una temperatura más baja, pero a mayor tiempo de residencia (Funke y Ziegler, 2010, p. 165).

Ranke, Blöhse, Lehmann y Fettig (2009), señalan que entre el 60 % al 90 % del poder calorífico de la materia prima se encuentra en el *hydrochar* y el resto (10-40 %) se libera en forma de calor o se halla unido químicamente en compuestos de carbono disueltos en la fase líquida (p. 9).

Una comparación esquemática de la eficiencia del carbono del proceso HTC con otros procesos de biomasa más comunes, como la fermentación anaeróbica y la digestión se muestra en la Figura 1.5.

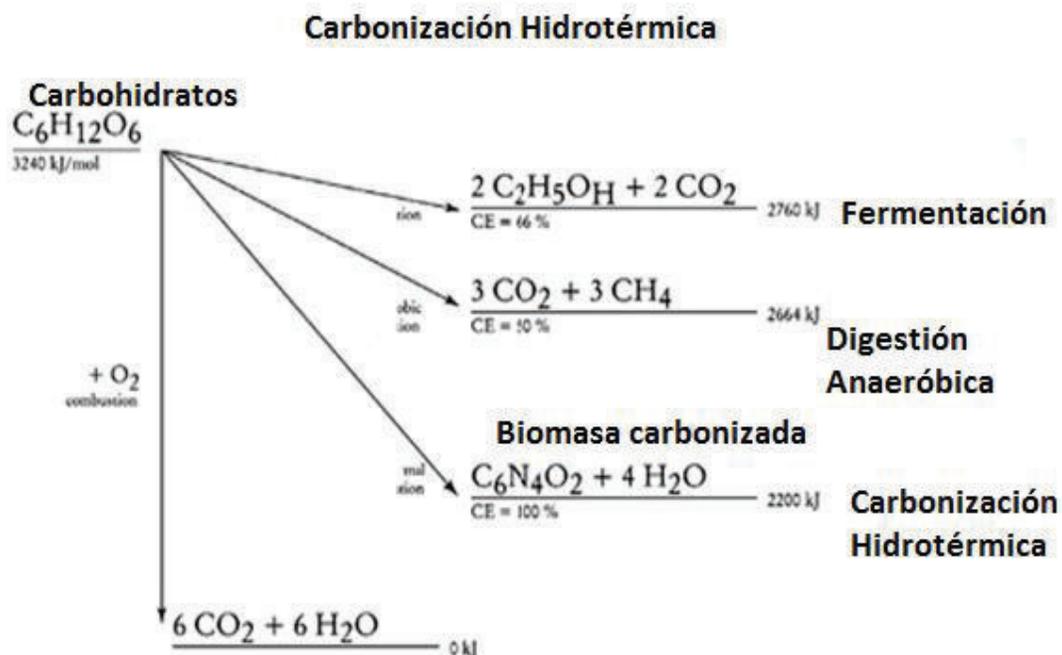


Figura 1.5. Comparación de procesos de conversión de biomasa, basado en la eficiencia del carbono (CE). (Titirici et al., 2007,p. 788)

En la Figura 1.5 se observa que dentro de todos los procesos de conversión térmicos, la carbonización hidrotérmica es la más eficiente y exotérmica, lo que explica su elevada eficiencia de carbono (CE) y la facilidad con la que es realizada químicamente (Titirici et al., 2007, p. 788).

1.2.2 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

Los principales parámetros que rigen la carbonización hidrotérmica son la temperatura y la presión. Existen otros parámetros que influyen en menor medida tales como tiempo de residencia, la carga sólida y el valor de pH. Sin embargo, esta variación también depende del tipo de materia prima (contenido de carbono, contenido de humedad, etc.) que se utiliza durante el proceso HTC (Libra et al., 2011, pp. 74-75).

Al variar cada uno de estos parámetros se obtienen una diversidad de resultados en la distribución de los productos sólidos, líquidos y gases (Sermyagina, Saari, Kaikko y Vakkilainen, 2015, p. 1).

1.2.2.1 Temperatura

La temperatura es el parámetro más importante del proceso HTC ya que tiene mayor influencia sobre las características del producto. Altas velocidades de reacción se obtienen a altas temperaturas debido a que este parámetro interviene directamente en la cinética de los mecanismos de reacción y en consecuencia sobre el número de compuestos que pueden ser hidrolizados (Funke y Ziegler, 2010, p. 167).

De manera general, al aumentar la temperatura de reacción aumenta el contenido de carbono y por lo tanto el rendimiento del sólido disminuye y en consecuencia el rendimiento energético y las relaciones de H/C y O/C también disminuyen.

El objetivo del proceso HTC es maximizar la fase sólida, con este fin la biomasa se calienta a temperaturas moderadas de 180 a 220 °C; y a temperaturas más elevadas por encima de 250 °C, el contenido de gas se incrementa debido a la descarboxilación y a la volatilización de compuestos orgánicos; por tanto, una mayor retención de carbono en las fases sólida y líquida se consigue a temperaturas más bajas (Lu, Pellechia, Flora y Berge, 2013, p. 181).

La gravedad de reacción "f", se ha definido para modelar la influencia de la temperatura y tiempo de residencia en los productos. Tanto altas temperaturas como tiempos de residencia más largos aumentan la intensidad de la reacción y por consecuencia mayor es el contenido de carbón en el *hydrochar* (Funke y Ziegler, 2010, pp. 167-168).

La gravedad de reacción "f" se expresa con la Ecuación [1.1]:

$$f - 50t^{0,2} * e^{\frac{3500}{T}} = (O_{feed} - O_t)/(O_{feed} - \sigma) \quad [1.1]$$

Donde:

f : factor de severidad de la reacción

t : tiempo de carbonización, (s)

T : máxima temperatura, (°C)

O_{feed} : porcentaje de oxígeno en la biomasa, (%)

O_t : porcentaje de oxígeno en el carbón, (%)

σ : suposición que el σ % de oxígeno en la muestra de carbón completa la conversión de biomasa

El modelo expresado en la Ecuación 1.1 sugiere que una reacción del proceso HTC pueda llevarse a cabo con una menor temperatura reajustándose con tiempos de residencia más largos hasta obtener un *hydrochar* similar al de mayor temperatura (Funke y Ziegler, 2010, pp. 167-168).

1.2.2.2 Tiempo de residencia

Después de la temperatura, el tiempo de residencia es el segundo parámetro más importante en la carbonización. No existe un tiempo de residencia exacto, sin embargo, los tiempos de residencia típicos varían entre 1 y 72 horas, es decir de algunas horas a varios días. Experimentos con tiempos de residencia menores a una hora, se han llevado a cabo y también dan lugar a un aumento significativo del valor calórico del *hydrochar* (Funke y Ziegler, 2010, p. 168).

1.2.2.3 Presión

La carbonización hidrotérmica para permanecer en estado subcrítico debe estar a una presión igual o por encima de la presión de vapor del agua. La presión de trabajo es autógena con la temperatura, es decir al aumentar la temperatura aumenta la presión o viceversa (Funke y Ziegler, 2010, pp. 168-169).

Por ejemplo, con temperaturas entre 180 a 220 °C, la presión de vapor del agua (presión de vapor saturado) oscila entre 9-22 bares (Ramke et al., 2009, p. 8).

Sin embargo, si se calienta por encima de 100 °C, la presión será mayor que la presión de vapor saturado debido a la formación de gases que contienen biomasa en descomposición.

1.2.2.4 Carga del sólido

Otro parámetro importante para el proceso de carbonización hidrotérmica es la relación de agua a biomasa o carga/tasa de sólido.

Una carga sólida cercana a cero puede ser completamente disuelta, dejando solo un poco de residuo, por otro lado una carga sólida también aumenta el producto

sólido (*hydrochar*); es decir, gran parte de la fracción orgánica disuelta se encuentra en el sólido producido (Funke y Ziegler, 2010, p. 169).

La presión resultante durante el proceso HTC puede aumentar rápidamente dependiendo de la naturaleza del substrato. Por lo tanto, el reactor no debería ser lleno de una cantidad demasiado alta de materia prima para que permita un mejor control del aumento de presión. Entonces, es posible aumentar gradualmente las cargas sólidas, dependiendo del diseño del reactor, es decir, la presión y el volumen máximo admisible. De hecho, con el fin de maximizar la producción de carbón durante el proceso de conversión, la carga sólida debe mantenerse lo más alto posible (Funke y Ziegler, 2010, p. 169).

1.2.2.5 pH

El pH baja drásticamente durante la carbonización hidrotérmica favoreciendo la reacción; por esta razón, el valor de pH debe estar por debajo de siete, ya que a condiciones alcalinas puede conducir a la obtención de un producto diferente. Sin embargo, un valor de pH demasiado bajo puede tener un efecto inhibitorio sobre las reacciones del proceso (Funke y Ziegler, 2010, p. 169).

Se pueden añadir ácidos para mejorar la velocidad de reacción en la mezcla inicial debido a que influyen sobre la distribución de los productos, es decir que los catalizadores pueden acelerar las reacciones químicas, pero al mismo tiempo, pueden alterar la composición del producto sólido (Robbiani, 2013, p. 28).

A pesar de esto, se necesitan más investigaciones para comprender mejor el papel y la influencia real de los catalizadores ácidos durante el proceso HTC y en la composición del *hydrochar* (Funke y Ziegler, 2010, p. 169).

1.2.3 TIPOS DE MATERIA PRIMA PARA HTC

El proceso de carbonización hidrotérmica es apropiado para una gran variedad de tipos de biomasa. De hecho, una de sus principales ventajas es que la biomasa no tiene que ser pre-secada; de esta manera, se puede evitar cualquier proceso de secado costoso (Titirici, Thomas, Yu, Müller y Antonietti, 2007, p. 4205).

Por tanto, en principio, cualquier tipo de materia prima ya sea húmeda o seca, puede ser carbonizada hidrotérmicamente en pocas horas (Funke y Ziegler, 2010, p. 161).

En general, la reacción HTC funciona mejor con biomasa rica en aniones hidróxidos tales como azúcares, celulosa o hemicelulosa, es decir cualquier tipo de biomasa hecha de carbohidratos, y es menos eficiente con la disminución de aniones hidróxidos, como la proteína (presente en la carne) o la lignina, porque su estructura se mantiene estable en las condiciones del proceso HTC. Por lo tanto, la proteína y lignina se carbonizan menos bajo condiciones hidrotérmicas que la celulosa.

Las potenciales biomásas para HTC no solo son la madera y los agroresiduos, sino también una variedad de recursos no tradicionales como el abono animal, desechos humanos (lodos fecales), lodos depuradores, lodos de procesos de tratamiento de aguas residuales, residuos urbanos, algas y residuos de la acuicultura (Libra et al., 2011, p. 74).

Para una mejora en la eficiencia de la conversión y en consecuencia de las cualidades específicas del *hydrochar* es necesario conocer las características físicas y químicas de la biomasa inicial. Además de esto, la materia prima antes de introducirla en el reactor debe ser sometida a un pretratamiento como el mezclado y la trituración. La mezcla biomasa-agua durante esta pre-hidrólisis tiene cambios físicos como la humectación e hinchazón.

Por último, es importante recordar que el proceso HTC se ha aplicado en su mayoría a un número limitado de materias primas, que van desde las sustancias puras tales como la celulosa hasta biomásas más complejas (Berge et al., 2011, p. 5700).

1.2.4 PRODUCTOS DEL HTC

Los productos obtenidos al final de la carbonización hidrotérmica están presentes en tres fases diferentes: sólido, líquido y gas.

En la Figura 1.6 se muestran los valores típicos de las diferentes fases después del proceso HTC.

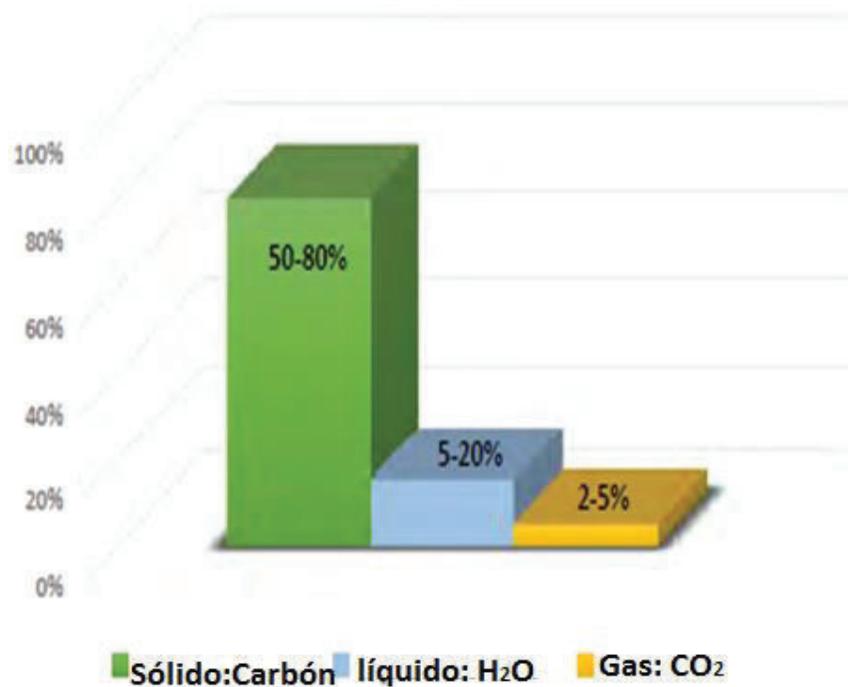


Figura 1.6. Distribución de los productos del proceso HTC
(Libra et al., 2011, p. 73)

La distribución de los productos del proceso HTC depende de las características de la materia prima de entrada (contenido de carbono fijo y el contenido de humedad) y las condiciones del proceso (principalmente temperatura y tiempo de residencia).

En general, a temperaturas de 180 °C a 250 °C y una presión alrededor de 20 bares, la principal salida de la reacción es una fase sólida (50-80 % en peso), seguido por la fase líquida (5-20 % en peso), que por lo general se llama agua de proceso. Además, se genera una pequeña cantidad de gas CO₂ (2-5 % en peso).

En la Tabla 1.4 se compara la distribución de los productos y las condiciones de reacción típicas del proceso HTC con los procesos de la pirólisis seca, rápida y lenta, y la gasificación.

Tabla 1.4. Comparación de las condiciones de reacción y la distribución de productos de procesos termoquímicos

PROCESOS	HTC	PIRÓLISIS SECA, LENTA	PIRÓLISIS SECA, RÁPIDA	GASIFICACIÓN
CONDICIONES DE REACCIÓN	180–250 °C 1-12 h	~400 °C 2 h	~500 °C ~1 s	~800 °C ~10-20 s
Sólidos (%)	50-80	35	12	10
Líquidos (%)	5-20	30	75	5
Gases (%)	2-5	35	13	85

(Libra et al., 2011, p. 74)

Por lo tanto, las principales diferencias que se distinguen en procesos de conversión termoquímica residen en: temperatura máxima alcanzada durante la reacción, condiciones relativas de tiempo de residencia, la velocidad de transferencia de calor a la materia prima (en particular para la pirólisis seca lenta y rápida) y finalmente la distribución del producto entre tres fases diferentes (Libra et al., 2011, p. 74). Un ejemplo de la distribución de los porcentajes del *hydrochar* después del proceso HTC para diferentes sustratos se muestra en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Distribución de los productos del proceso HTC para diferentes sustratos (Ramke et al., 2009, p. 9)

Substrato	C en Sólido (%)	C en Líquido (%)	C en gas (%)
Basura Orgánica	74,9	19,0	6,1
Paja Verde	75,3	19,7	5,0
Estiércol	72,2	22,1	5,7
Paja	75,4	19,7	4,9
Residuos de madera	82,9	14,1	3,0

1.2.4.1 Sólidos

El *hydrochar* que representa una aglomeración de diferentes sustancias químicas puede ser fácilmente separado de la fase líquida mediante una simple filtración. La masa sólida en el interior del reactor está obligada a disminuir durante el proceso debido a la deshidratación química durante la carbonización (Funke y Ziegler, 2010, p. 170).

La estructura química del *hydrochar* se asemeja al carbón natural, en particular se aproxima al carbón lignito o incluso al carbón sub-bituminoso, esto va a depender de la severidad de reacción y a muchas propiedades tales como el tipo de enlaces químicos y sus cantidades relativas, así como su composición elemental (Funke y Ziegler, 2010, p. 170).

1.2.4.2 Líquidos

La fase líquida o el agua de proceso, es el líquido que queda después de la filtración por suspensión del carbón producido a través del proceso HTC.

En particular, en comparación con la pirólisis seca, el proceso HTC produce más compuestos orgánicos solubles, por consecuencia de la reacción de deshidratación. Esto significa que más agua se encuentra al final que en el inicio del proceso termoquímico (Berge et al., 2011, p. 5697).

El agua de proceso tiene una alta carga de compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos, tales como: azúcar, ácidos orgánicos, furanos y fenoles (Funke y Ziegler, 2010, p. 172).

1.2.4.3 Gases

Debido al proceso de descarboxilación el dióxido de carbono (CO_2) es el gas principalmente formado, pero otros gases están presentes en menor porcentaje, como el monóxido de carbono (CO), metano (CH_4) y el hidrógeno (H_2). Los gases producidos aumentan con el aumento de temperatura; lo que resulta en mayores cantidades de CH_4 , H_2 , y menos de CO (Ramke et al., 2009, p.10).

La concentración de CO_2 en la fase gaseosa se establece entre 70-90 % dependiendo del sustrato y de la severidad de la reacción, aunque un estudio realizado por Berge et al. (2011) muestra que la composición del gas no varía significativamente con la materia prima (p. 5 698). Otras investigaciones sobre la composición de los gases se necesitan con el fin de determinar el potencial de un impacto ambiental (Berge et al., 2011, p. 5 698).

1.2.5 INTEGRACIÓN DEL PROCESO HTC Y LA DENSIFICACIÓN

1.2.5.1 Densificación

La densificación o compactación es una técnica capaz de mejorar el almacenamiento de la biomasa al aumentar la densidad aparente y superar las dificultades de manipulación y transporte, y así obtener un producto de forma regular como pellets o briquetas (Kaliyan y Morey, 2009, p. 338; Kambo y Dutta, 2014, p. 183).

Sin embargo, debido a la naturaleza hidrófila de la biomasa, pellets producidos a partir de biomasa cruda tienden a romperse cuando entran en contacto con agua e influyen en el crecimiento de hongos, por lo que provoca que el material se descomponga durante el almacenamiento y esto puede conducir a la auto-ignición (Kambo y Dutta, 2014, p. 183).

Por lo tanto, la densificación en combinación con pretratamientos como la carbonización hidrotérmica, a menudo se propone como una alternativa para mejorar las propiedades físico-químicas de la biomasa (Bergman, 2005, p. 13).

Algunas materias primas son más fácilmente densificadas que otras, debido a las variaciones del contenido lignocelulósico. Biomasa con una mayor cantidad de lignina y proteína exhiben una mejor compactación que las que tienen un mayor contenido de celulosa. Esto ha llevado a la utilización de biomasa que contiene altas cantidades de estos componentes (Muazu y Stegemann, 2015, p. 137).

1.2.5.2 Peletización

Las propiedades de los pellets de biomasa dependen de las condiciones de peletización como la temperatura, presión, contenido de humedad, tipo de biomasa, aglutinante, y también del tipo de proceso (Reza, Lynam, Vasquez y Coronella, 2012, p. 1315).

- Humedad

El papel de la humedad es muy importante en la peletización, debido a que puede actuar como un aglutinante y lubricante al mismo tiempo, el agua también puede formar una película delgada que por medio de las fuerzas de Van der Waals promueve la unión de las partículas a medida que aumenta el área de contacto entre ellas (Reza et al., 2012, p. 225).

La durabilidad mecánica de los pellets elaborados con un porcentaje mayor al 20 % de humedad, fue menos eficiente que la estabilidad mecánica entre el 5 y 15 % en base húmeda (Stelte et al., 2011, pp. 4 690-4 691).

- Temperatura

La temperatura generada durante el proceso de peletizado tiene como funciones activar la acción del aglomerante, gelatinizar los almidones y desnaturalizar las proteínas, dicho calor puede ser introducido por acondicionamiento de vapor, por fricción o por resistencia (Kaliyan y Morey, 2009, p. 334).

Stelte et al. (2011) demostraron que los pellets de haya, abeto y paja, fabricados a 20 °C presentaron menos resistencia mecánica y características de unión que los fabricados a 100 °C (p. 4 696).

- Tamaño de partícula

Uno de los parámetros más importantes en la durabilidad de los pellets es el tamaño de partícula. Kaliyan y Morey (2009) recomiendan tamaños de partícula entre 0,6-0,8 mm para producir pellets duraderos y de buena calidad, también señalan que partículas muy finas causan problemas en la producción y partículas mayores a 1,0 mm pueden actuar como puntos de ruptura en los pellets (p. 343).

- Presión

Durante el proceso de densificación, ocurre un aumento en la deformación elástica, en la difusión de moléculas y en el cierre de los espacios vacíos entre las partículas, para formar un sólido compactado. Pellets fabricados a presiones más bajas de 30 a 60 MPa se desmoronan fácilmente, mientras que los producidos a presiones más altas, de 150 a 250 MPa permanecen compactados y durables. Actualmente, los esfuerzos se dirigen a mejorar la calidad de briquetas producidas a presiones más bajas (Muazu y Stegemann, 2015, p. 138).

- Aglutinante

La adición de agentes de unión puede mejorar la durabilidad de pellets. Sin embargo, la adición de tales aglutinantes puede aumentar el coste de fabricación y también puede influir negativamente en el comportamiento de combustión, es por eso que se prefiere el proceso de carbonización hidrotérmica, que no utiliza aglutinantes adicionales (Kambo y Dutta, 2014, p. 183).

La lignina de la biomasa puede servir como aglutinante natural cuando la temperatura de peletización es superior a la temperatura de transición de la lignina, y en consecuencia los pellets de biomasa resultantes tienen una alta resistencia a la tracción muy difícil de romper (Liu, Quek y Balasubramanian, 2014, p. 1 316).

1.2.6 POTENCIALES USOS DEL HYDROCHAR

El carbón obtenido del proceso HTC tiene una densidad de energía más alta que la materia prima inicial y es más fácil de transportar, almacenar y procesar.

Por lo tanto, el carbón o *hydrochar* tiene varias aplicaciones interesantes como portador de energía, en la mejora del suelo, secuestrador de carbono, adsorbente de carbón activado y otros usos. Sin embargo, las aplicaciones más interesantes para el *hydrochar* en los países en desarrollo, son el uso como fuente de energía,

adsorbente o fertilizante del suelo. A continuación se presenta una visión general del uso potencial del *hydrochar*.

1.2.6.1 Portador de energía renovable

La aplicación más importante del *hydrochar* es utilizarlo como combustible, al ver que tiene un poder calorífico superior en comparación con la materia prima original, y muy similar al carbón natural.

Además el proceso HTC se considera una fuente de energía neutra en carbono, ya que el CO₂ emitido durante la combustión se equilibra con el CO₂ capturado en el crecimiento de la biomasa, con lo cual no produce un nuevo CO₂.

Hay numerosas opciones del *hydrochar* para la producción de energía, en sustitución de los combustibles fósiles habituales tales como: instalaciones de combustión, las plantas de cogeneración, fábricas de cemento y acero, plantas mono-combustión de lodos de depuración y la gasificación.

En particular, el *hydrochar* en los países en desarrollo puede ser consumido como combustible para cocinar leña o carbón, en sustitución de los derivados de la madera y así tener un impacto positivo en la deforestación.

La morfología del carbón del proceso HTC puede ser dirigida hacia muchos fines deseados mediante el uso de materia prima específica, aditivos, condiciones de proceso variables y opciones de post-tratamiento.

Un ejemplo específico es la capacidad de crear partículas de HTC con alta porosidad y morfología deseable, el resultado puede ser una sustancia compleja, compacta con una elevada área superficial como el carbón activado, sin embargo hay varias opiniones sobre cómo los materiales de carbón HTC pueden utilizarse en el campo de las pilas de combustible, tales como el almacenamiento de hidrógeno, almacenamiento electroquímico de energía con baterías de iones de litio

o supercondensadores (Hu et al, 2010, p. 825; Sevilla, Falco, Titirici, y Fuertes., 2012, p. 12793; Titirici y Antonietti, 2010, p. 114).

1.2.6.2 Catalizador

En particular, el control de las grandes superficies, la porosidad, arquitecturas complejas y funcionalización de materiales HTC hace atractivos en una variedad de aplicaciones.

Materiales de carbono cargados se han creado con nanopartículas de metales nobles cuando el proceso HTC se lleva a cabo en presencia de sales de metales nobles (Titirici, 2013, p. 187; Xu, Cheng, Shen y Liu, 2007, p. 998). Además, nanofibras carbonosas derivadas del proceso HTC se han cargado con éxito con nanopartículas de metales nobles para crear un catalizador híbrido para la conversión de CO a CO₂ en un ambiente de baja temperatura (Titirici y Antonietti, 2010, p. 112).

Además, el carbón producido en condiciones hidrotermales, presenta una mayor actividad fotocatalítica y está siendo investigado actualmente como un material que puede aumentar la eficiencia fotoconversión solar (Titirici, 2013, p. 262).

Una reciente investigación muestra que el proceso HTC podría ser utilizado para la generación de una variedad de materiales carbonosos nanoestructurados a partir de biomasa mediante la elección del tipo de materia prima y la adición de ciertos compuestos. Las propiedades de nanopartículas de forma esférica puede ser interesante para diversas aplicaciones tales como la producción de catalizadores, fijación de carbono o la producción de adsorbentes (Hu, Yu, Wang, Liu y Xu, 2008, p. 5 215).

1.2.6.3 Mejora del suelo

Una aplicación muy importante del *hydrochar* es su uso como agua e iones de componentes de unión para mejorar la calidad o enmienda del suelo (Libra et al., 2011, p. 91).

El uso del carbón obtenido (biochar) a través de la pirólisis seca como acondicionador del suelo tiene efectos positivos sobre las propiedades del suelo y la productividad en la fertilidad del suelo en los cultivos (Duku, Gu y Hagan, 2011, p. 3 541).

Por estas razones, la presencia de *hydrochar* en los suelos, especialmente en climas húmedos y tropicales, podrían tener efectos positivos sobre la fertilidad del suelo y el rendimiento de los cultivos, gracias a sus propiedades físicas y químicas similares de biochar. Por lo tanto, sería interesante llevar otras investigaciones con el fin de entender el uso potencial del carbón HTC en la mejora del suelo.

1.2.6.4 Secuestro de carbono

El secuestro de carbono es la captura y posterior almacenamiento a largo plazo del carbono, evitando liberaciones a la atmósfera de carbono en forma de CO₂.

Grandes cantidades de carbono en el biochar puede ser secuestrado en el suelo durante largos períodos de tiempo, se estima en cientos de miles de años (Titirici et al., 2007, p. 4 207).

Se supone que el carbono que entra en el suelo, como biochar, es altamente estable y puede persistir durante siglos debido a la estabilidad química causada por la estructura aromática. Además esta compleja estructura lo hace resistente a la degradación microbiana (Robbiani, 2013, p. 15).

A través de la carbonización hidrotérmica de biomasa, el carbono producido puede ser fijo, con una eficacia muy alta. Por lo tanto carbono que entra en el suelo como

hydrochar, puede actuar como un sumidero de carbono significativo para el CO₂ atmosférico.

1.2.6.5 Adsorbentes de carbón activado

Otra importante aplicación del carbón HTC es la adsorción en la purificación de agua. El *hydrochar*, después del paso de activación, aumenta la superficie y tamaño de los poros. Gracias a su mayor capacidad de sorción, carbones activados se pueden utilizar para adsorber una gran variedad de contaminantes inorgánicos y orgánicos del agua (por ejemplo, metales pesados, arseniatos y otras sustancias tóxicas).

El carbón HTC se puede activar con dos métodos: activación física y química. La activación física se lleva a cabo con agentes de activación tales como vapor o CO₂, mientras que la activación química se lleva a cabo mediante la mezcla de agentes activadores químicos (sales de potasio, hidróxido de sodio (NaOH, cloruro de magnesio (MgCl₂) etc.) y calentando la mezcla a diferentes temperaturas en un entorno inerte. Materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados a partir de agua también se han producido con éxito utilizando el proceso HTC sin la necesidad de una etapa de activación (Libra et al., 2011, p. 91).

1.2.7 VENTAJAS DEL HTC

La ventaja más importante del proceso HTC, es que cualquier tipo de biomasa se puede convertir en un sólido carbonoso sin un proceso de secado de alto consumo energético antes o durante la conversión termoquímica.

De esta manera, la carbonización hidrotérmica, a diferencia de la pirólisis seca que restringe la biomasa con un bajo contenido de agua (por lo general de madera y residuos de cultivos), una variedad de biomasa húmeda no tradicional como

estiércol de animales, desechos humanos (es decir lodos fecales), lodos de aguas residuales, los residuos biológicos municipales pueden ser utilizados.

El proceso HTC, en comparación con la pirólisis seca, puede ser por lo tanto aplicada a numerosos tipos de biomasa con alto contenido de humedad, que van desde 75- 90 % o incluso más.

Además, el proceso HTC requiere menor temperatura de proceso de 180 a 250 °C en comparación con 400 a 500 °C para la pirólisis seca y de 800 °C a 1 000 °C para la gasificación. Aunque los productos (sólidos, líquidos y gases) son los mismos que en la pirólisis seca, su distribución es diferente. De hecho, el principal producto del proceso HTC es un sólido rico en carbono, con 50-80 % de peso, en comparación con el peso aproximado de 20 % para la pirólisis seca (Libra et al., 2011, p. 72).

Además de esto, la carbonización de la biomasa ofrece otras diversas ventajas en comparación con los tratamientos biológicos comunes, como la digestión aeróbica, la digestión anaeróbica y la fermentación alcohólica (que utilizan enzimas), hongos y microorganismos para producir energía. De hecho, la reacción de carbonización hidrotérmica se da en unas horas (por lo general 1-12 horas), en lugar de días o meses en los procesos biológicos, haciéndolos caros. Además, en contraste con el procesamiento bioquímico, las altas temperaturas en el proceso HTC puede eliminar los agentes patógenos y otros contaminantes orgánicos obteniendo productos estériles e higiénicos (Libra et al., 2011, p. 72).

En comparación con otros procesos de conversión que transforman los carbohidratos en productos con contenidos de carbono más altos, el proceso HTC es de hecho el más eficiente. Cuando la biomasa se convierte en abono anaeróbicamente digerido o fermentado, parte del carbono original en el sustrato se convierte en CO₂ y perdido en la atmósfera. Con el proceso HTC sin embargo, la mayor parte del carbono original presente en el sustrato se mantiene unido en el

producto final; esto significa que la eficiencia de carbono (CE) del proceso HTC es, en teoría, cerca del 100% (Titirici et al., 2007, p. 4 207).

Otras ventajas asociadas con el proceso de la carbonización húmeda incluyen la reducción del contenido de humedad, una mejor resistencia al agua y al crecimiento microbiano, y el aumento de la friabilidad que hace que el *hydrochar* sea más fácil de moler.

El *hydrochar* es altamente hidrófobo y friable, y también tiene el mayor porcentaje de lignina y materiales solubles acuosos en comparación con la biomasa cruda. Se espera que el uso de *hydrochar* para los propósitos de densificación pueda mejorar las propiedades del carbón (Kambo y Dutta, 2014, p. 183).

En segundo lugar, puesto que el proceso se lleva a cabo en presencia de agua líquida, se puede desmineralizar la composición elemental inorgánica por precipitación de los minerales en la corriente del subproducto líquido. La reducción del contenido de metales alcalinos y alcalinos térreos potencialmente mitiga la formación de escoria y las incrustaciones en las calderas durante la combustión de la biomasa (Kambo y Dutta, 2014, p. 183).

La falta de procesos de secado intensivo, alta eficiencia de conversión, y una gama relativamente baja de temperatura de operación y tiempo de residencia son ventajas importantes que se ofrecen en el proceso HTC en comparación con otros pretratamientos térmicos convencionales como torrefacción en seco (Kambo y Dutta, 2014, p. 183).

2 PARTE EXPERIMENTAL

De forma general, la presente investigación consistió en la obtención de un biocombustible sólido a partir de la cascarilla de arroz. Antes de la caracterización, se realizó un pre-tratamiento a la cascarilla de arroz.

La reducción de tamaño fue llevada a cabo en un molino de cuchillas y de la cual se estableció el tamaño de partícula adecuado. A la cascarilla de arroz pre-tratada se le adicionó agua hasta formar una pasta uniforme.

Posteriormente se realizó la carbonización hidrotérmica en un reactor batch, en el que se estudió el efecto de la temperatura y tiempo de residencia sobre la eficiencia energética para la selección de las mejores condiciones que optimicen este proceso.

Se obtuvo un carbonizado denominado *hydrochar*, que previamente caracterizado pasó a la etapa de compresión en la que se densificó en una prensa hidráulica con calentamiento.

Luego se realizó una evaluación de los pellets mediante las propiedades mecánicas con la finalidad de que cumplan con los parámetros de calidad al ser utilizados.

Con base a pruebas y ensayos obtenidos a nivel laboratorio se esquematizó el diagrama de flujo y el dimensionamiento de los equipos principales necesarios como: molino de cuchillas, tanque de mezclado y el reactor batch. La prefactibilidad económica se evaluó a través de la determinación de los índices económicos como VAN, TIR y C/B para la implementación de una planta piloto para la producción de *hydrochar* con una capacidad de 1 500 kg/día de cascarilla de arroz.

La metodología del trabajo realizado se indica en la Figura 2.1.

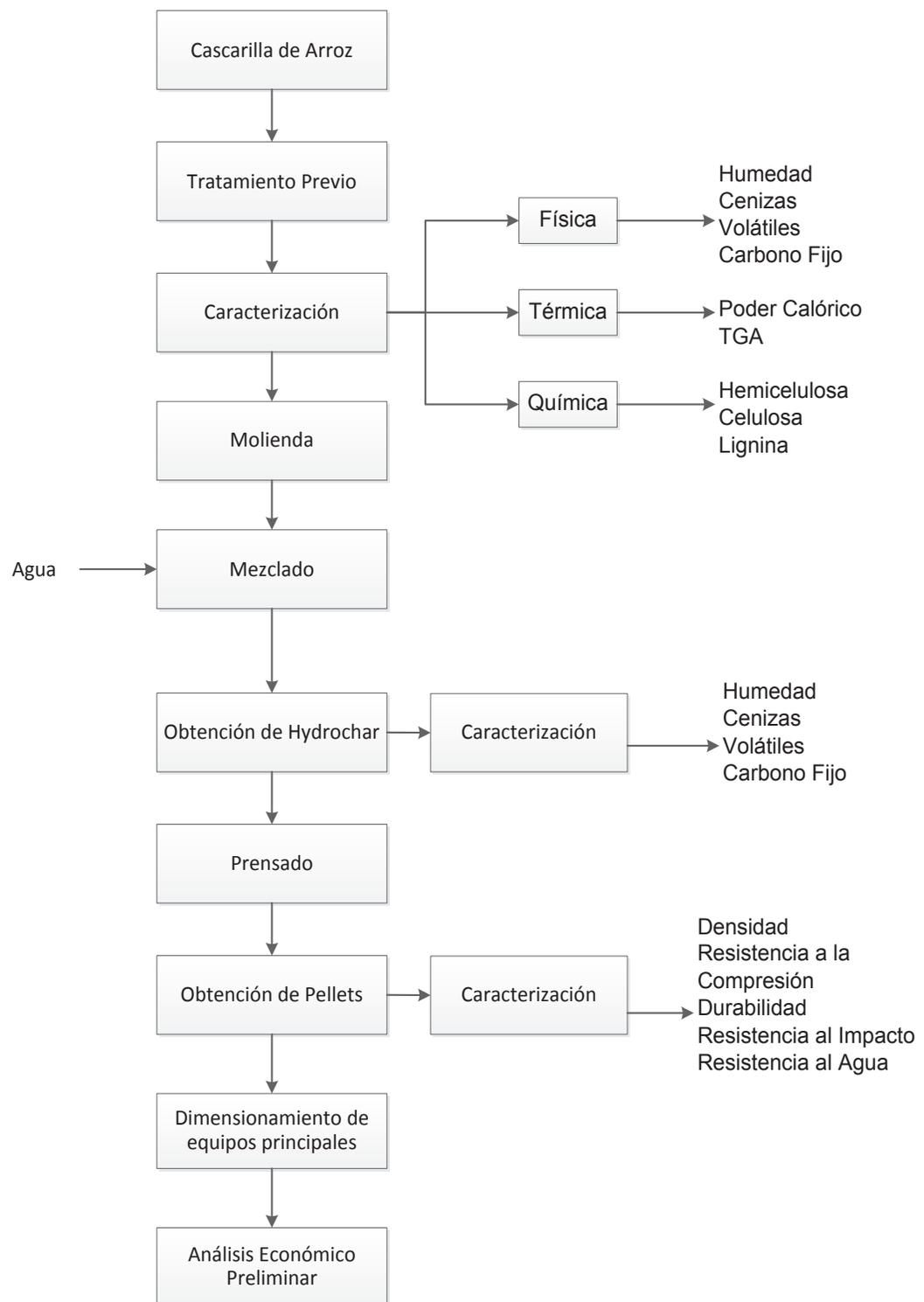


Figura 2.1. Esquema del diseño seguido para la resolución de la metodología propuesta

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ (*ORYZA SATIVA*)

El tratamiento previo a la caracterización consistió en un lavado con agua para eliminar residuos de polvo y posteriormente un secado a 110 °C durante doce horas para su completa estabilización.

La presente investigación empleó desechos recolectados de cascarilla de arroz generados en piladoras provenientes de la provincia del Guayas. Para empezar la fase experimental, la cascarilla de arroz es sometida a una caracterización para evaluar la calidad como un biocombustible sólido.

2.1.1 ANÁLISIS APROXIMADO

La cascarilla de arroz fue recolectada y estabilizada para ser molida en un molino de cuchillas a 2 mm de diámetro de partícula.

El análisis inmediato o aproximado consistió en los siguientes ensayos.

- Contenido de humedad (Norma ASTM D 3173-11)
- Contenido de volátiles (Norma ASTM D 3175-11).
- Contenido de cenizas (Norma ASTM D 3174-12).
- El carbono fijo se calculó por diferencia entre 100 y la suma de los contenidos de humedad, volátiles y cenizas.

Los ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de acuerdo a las normas ASTM, y los procedimientos que se utilizaron constan en el Anexo I.

2.1.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La caracterización térmica consistió en la determinación del poder calórico y un análisis de TGA de la cascarilla de arroz.

El poder calórico se evaluó de acuerdo a la Norma ASTM D 2015-77, para lo cual se empleó una bomba calorimétrica ubicada en el laboratorio de Termodinámica de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.

Mientras que el análisis de TGA se lo realizó en un analizador Termo-gravimétrico TGA marca Shimadzu ubicado en el laboratorio del CIAP de la EPN; para lo cual se pesaron aproximadamente 10 mg de cascarilla de arroz a un ciclo de calentamiento de 20 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 850 °C y bajo atmósfera de nitrógeno. Del equipo se midió el cambio del peso con la temperatura y la derivada del peso con respecto al tiempo.

El procedimiento empleado para determinar el poder calórico se describe en el Anexo II.

2.1.3 ANÁLISIS DE FIBRA

El método de Van Soest utilizado para la determinación de hemicelulosa, celulosa y lignina presente en la cascarilla de arroz, este método incluyó la determinación de fibra detergente neutra (F.D.N.), fibra detergente ácida (F.D.A.), lignina detergente neutra (L.D.N.) de acuerdo a los métodos descritos en MO-LSAIA-02.01, MO-LSAIA-02.02, MO-LSAIA-02.03 respectivamente.

Estos ensayos se realizaron en el INIAP y la determinación de las cantidades de celulosa, hemicelulosa y lignina de la cascarilla de arroz se detallan en el Anexo III.

2.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

2.2.1 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz fue sometida a un proceso de molienda para obtener un tamaño de partícula de 2 mm, empleando un molino de cuchillas ubicado en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria.

2.2.1.1 Análisis granulométrico y determinación del d80

Después de la molienda, se realizó un análisis del tamaño de partícula para lo cual se depositó la cascarilla de arroz en un juego de tamices.

El procedimiento seguido para la determinación del d80 fue el siguiente:

- Se secaron 400 g de muestra a una temperatura de 110 ± 5 °C en la mufla eléctrica por 4 h, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente.
- Se armó el juego de tamices en orden decreciente de los tamaños de abertura de cada malla.
- Se colocó la muestra de ensayo en el tamiz superior (No.12) del juego de mallas y se encendió el vibrotamiz a una velocidad de 150 rpm durante 15 min.
- Se retiraron las porciones retenidas en cada malla, se las pesaron y se registraron sus datos. Se determinó el porcentaje retenido parcial, el porcentaje retenido acumulado y con estos valores se realizó una curva granulométrica para

la determinación del d_{80} ; que correspondió a la abertura del tamiz a la cual ha pasado el 80 % de la muestra.

2.2.2 CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Para la carbonización hidrotérmica se utilizó un reactor batch de alta presión de 1L de capacidad que se aprecia en la Figura 2.2, que sirvió para determinar la influencia de variables como la temperatura y el tiempo de residencia.



Figura 2.2. Equipo para la carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Una vez seleccionado el tamaño de partícula adecuado se mezcló 20 g de esta cascarilla de arroz con 100 g de agua con una relación másica de 1 a 5.

- Esta mezcla se agitó manualmente y se calentó a 85 °C hasta formar una pasta uniforme para conseguir una humectación completa.
- La pasta uniforme fue colocada en el reactor previamente calentado y provisto de agitación mecánica.
- En los ensayos la presión dentro del reactor, se varió desde 200 psi hasta 390 psi durante todos los experimentos, debido a que la presión dentro del reactor fue la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción, la misma que se mantuvo controlada automáticamente con la temperatura.
- La eficiencia energética está influenciada por factores como: granulometría, relación agua-biomasa, temperatura y tiempo de residencia. Para este estudio las variables a considerar fueron: la temperatura y tiempo de residencia.
- Para evaluar el rendimiento, el poder calórico y la eficiencia energética se realizó un diseño factorial 3² cuyas variables experimentales fueron: la temperatura y el tiempo de residencia.
- Las temperaturas de operación serán 200, 215 y 230 °C y tiempos de residencia de 10, 20 y 30 minutos, con un total de 9 experimentos y tres replicas cada uno.

En la Figura 2.3 se muestra la interacción entre los niveles y factores seleccionados.

- Al finalizar la prueba, cuando ya no hubo salida de gases, se apagó el equipo y se esperó al día siguiente para retirar el producto sólido.
- Los sólidos carbonizados se filtraron y secaron a 105 °C durante veinticuatro horas para el análisis del rendimiento y del poder calórico mediante la norma ASTM D 2015-77, empleando una bomba calorimétrica.

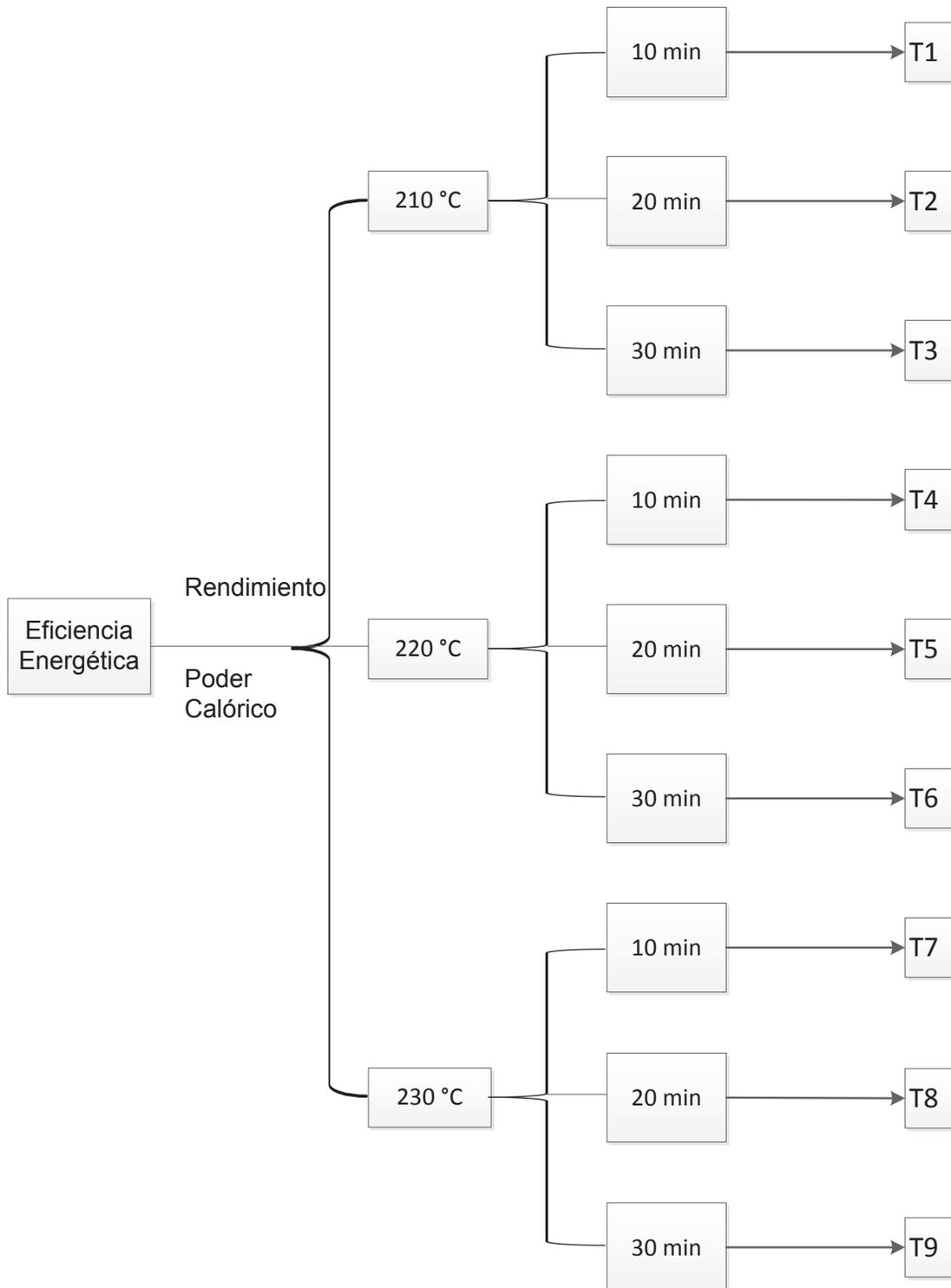


Figura 2.3. Variables experimentales para la determinación de la eficiencia energética del proceso de obtención de *hydrochar* a partir de cascarilla de arroz

- El producto líquido fue separado y cuantificado, mientras que el producto gaseoso se obtiene de la diferencia de los otros dos.
- Se realizaron 3 repeticiones para cada tratamiento.

Se seleccionó el proceso de reacción más adecuado, el que presentó una óptima eficiencia energética y cuyas variables de respuesta para ese cálculo fueron, el poder calórico y el rendimiento expresados en la Ecuación [2.1] (Román et al., 2012, pp. 710-711):

$$\text{Eficiencia Energética} = \frac{\text{PC final} \times \eta_{\text{reaccion}}}{\text{PC Inicial}} \quad [2.1]$$

Donde:

$\eta_{\text{reacción}}$: Rendimiento másico del proceso, (%)

$\text{PC}_{\text{inicial}}$: Poder calórico inicial de la cascarilla de arroz empleada, (kJ/kg)

PC_{final} : Poder calórico del carbonizado luego de secarse, (kJ/kg)

Para determinar el rendimiento del proceso, se cuantificó la cantidad de *hydrochar* obtenido después de secarlo con la cantidad inicial de cascarilla de arroz, mediante la Ecuación [2.2]:

$$\eta_{\text{reacción}} = \frac{W_{\text{hydrochar}}}{W_{\text{cascarilla de arroz}}} \times 100 \quad [2.2]$$

Donde:

$W_{\text{hydrochar}}$: Masa del sólido carbonizado luego de secarse, (g)

$W_{\text{cascarilla de arroz}}$: Masa inicial de cascarilla de arroz empleada, (g)

Al sólido resultante se determinó el cambio de las propiedades fisicoquímicas como el contenido de humedad con base a la norma ASTM D 3173-11, el contenido de cenizas con base a la norma ASTM D 3174-12 y la cantidad de volátiles según la

norma ASTM D 3175-11, estos valores permitirán tener una primera aproximación de las características del producto densificado. Los procedimientos para la caracterización del *hydrochar* fueron los mismos para la cascarilla de arroz y estos se detallan en el Anexo I.

2.3 ELABORACIÓN DE LOS PELLETS MEDIANTE PRENSADO Y DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS Y QUÍMICAS

2.3.1 OBTENCIÓN DE LOS DENSIFICADOS

El procedimiento para preparar los densificados fue el siguiente:

- En un molde cilíndrico de acero inoxidable con 25 mm de diámetro y 60 mm de longitud se introdujo el material carbonizado (*hydrochar*) hasta cubrirlo totalmente.
- La prensa se calentó hasta la temperatura establecida, luego de lo cual se colocó el molde con la muestra en el espacio entre la placa superior e inferior de la prensa caliente.
- Cuando el molde alcanzó la temperatura establecida, se procedió a comprimir el contenido hasta formar los pellets; las mejores condiciones de presión y temperatura fueron establecidas, para lo cual se realizaron pruebas preliminares con presiones de 50 y de 100 kgf/cm² y temperaturas de 20 y 140 °C a una tasa de compresión de 5 kgf/cm²/min. En total se realizaron 4 tratamientos.
- Transcurido 4 h de enfriamiento de las placas, se retiró el pellet del molde. Se utilizó la prensa hidráulica de la Figura 2.4 para comprimir el *hydrochar* y obtener los pellets.



Figura 2.4. Prensa utilizada en el proceso de prensado del *hydrochar*

2.3.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS PELLETS

Una vez establecidas las mejores condiciones de densificación, a los pellets obtenidos se les realizaron pruebas de densidad, resistencia a la compresión, durabilidad, resistencia al impacto y resistencia al agua, las que evaluaron las propiedades de los pellets.

Los ensayos así como sus normas se detallan a continuación:

- La densidad específica se determinó de acuerdo a la norma ASAE S269.4.DEC.
- La resistencia a la compresión de acuerdo a la norma ASTM C39-96.
- La durabilidad se determinó mediante la norma ASTM D 441-86.
- La resistencia al impacto de acuerdo a la norma ASTM D440-86.

- La resistencia al agua se determinó según el método descrito en BS EN 772-21:2011.

El ensayo de resistencia a la compresión fue realizado en el Laboratorio de Máquina de Ensayos Universales de Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional.

Los ensayos realizados a los pellets, se describen en el Anexo IV.

2.4 DEFINICIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO Y DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS NECESARIOS PARA UNA PLANTA PILOTO DE PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO DE 1 500 kg/día DE CAPACIDAD

Para la definición del diagrama de flujo y el dimensionamiento de los equipos principales primero se estableció una capacidad diaria de 1 500 kg/día calculada a partir de la capacidad total de una piladora promedio de segunda categoría.

En el Anexo VII se presentan los cálculos realizados para la producción de cascarilla de arroz.

Una vez definida la capacidad se seleccionó las mejores condiciones de operación con base a pruebas y ensayos realizados a nivel de laboratorio.

También se presentó una descripción detallada de la secuencia de operaciones unitarias, balances de masa y energía, se definieron y se esquematizaron en un diagrama de bloques (BFD) y en un diagrama de flujo (PFD).

Después de haber definido el balance de masa y energía, se realizó el dimensionamiento de los equipos principales tomando en cuenta los siguientes criterios: capacidades requeridas y rendimiento energético con lo que se determinó

el tiempo de operación de cada equipo, y con esta información se elaboró un diagrama de Gantt.

Los equipos que se consideraron principales para la planta piloto fueron: un molino de cuchillas para la reducción de tamaño de las materias primas a 2 mm, un tanque de mezclado para homogenizar la pasta y un reactor para llevar a cabo las reacciones necesarias para la obtención del *hydrochar*, todos los procesos se consideraron de tipo batch y se asume un 20 % como un factor de sobredimensionamiento de los equipos y para la selección de los equipos se investigaron catálogos a las capacidades calculadas.

Para el diseño del reactor y del tanque mezclador se seleccionó el material de construcción, la presión de diseño y la temperatura máxima de trabajo y el espesor y tipo de cabezal de acuerdo a la presión señalada.

Para el tanque mezclador, la tasa de sólidos presente es del 27 %, que es adecuada para que se prosiga la carbonización, en ambos equipos requieren de un agitador para homogenizar la pasta, y también se establece las dimensiones de los mismos.

Para el diseño del molino de cuchillas solo se especificó un catálogo que cumpla los requerimientos de operación, debido a que no es necesario un diseño a detalle.

Los costos de operación resultaron de los costos fijos y variables, los costos fijos correspondieron a la mano de obra, depreciación y mantenimiento de los equipos, seguros y reparación de maquinaria. Los costos variables fueron la materia prima, insumos y servicios industriales.

Para la inversión de capital se utilizó los costos de equipos, obra civil y el capital de operación. Como ingresos se encuentran el precio de venta del *hydrochar* y del fertilizante.

Para finalizar el análisis de prefactibilidad económico se realizó un flujo de caja para una duración de 4 años y se evaluó mediante los parámetros del valor actual

neto (VAN) y la tasa interna de retorno (TIR) y la relación Costo/Beneficio (C/B) para determinar la viabilidad del mismo, y la posibilidad de llevarla a cabo.

El Valor Actual Neto (VAN) se calculó mediante la Ecuación [2.3] (Díaz, 2005, pp. 5-11).

$$VAN = \sum_{T=0}^n \frac{F_n}{(1+i)^n} \quad [2.3]$$

Donde:

F_n : valor del flujo futuro de fondos, (USD)

i : tasa de interés de descuento, (%)

n : número de periodos correspondiente al flujo de fondos, (unidades)

El TIR se determinó mediante la Ecuación [2.4] (Díaz, 2005, pp. 5-11).

$$VAN = \sum_{T=0}^n \frac{F_n}{(1+i)^n} = 0 \quad [2.4]$$

La Tasa de Interna de Retorno (TIR) está íntimamente relacionado con el VAN y muestra la rentabilidad que tiene el proyecto cuando el VAN es 0.

La Relación Costo-Beneficio (C/B) muestra la ganancia que se tendría frente a los gastos de inversión y de operación, y con ayuda del programa MS Excel™, se desarrolló una matriz de relación de costo-beneficio.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el presente estudio, los cuales se describen de acuerdo con los objetivos y la experimentación antes señalada.

3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ

3.1.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS APROXIMADO

Un análisis aproximado se realizó a la cascarilla de arroz de acuerdo a los parámetros indicados en el acápite 2.1.1. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultado de la caracterización física de la cascarilla de arroz

PARÁMETRO	RESULTADO (% W)	MÉTODO
Humedad	10,04	ASTM D 3173-11
Volátiles	60,83	ASTM D 3175-11
Cenizas	20,58	ASTM D 3174-12
Carbono fijo	8,55	Por diferencia

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

Los valores obtenidos de la cascarilla de arroz en la Tabla 3.1 al compararlos con la composición inmediata de la Tabla 1.1 muestran ser ligeramente diferentes en el contenido de carbono fijo y la humedad, esto determina que las características de la cascarilla de arroz si varían de acuerdo al país y a la variedad. Sin embargo, en ambos casos la humedad de la cascarilla de arroz tiene un valor bajo comparado con otros tipos de biomásas haciéndola muy eficiente en procesos de conversión energética; en los cuales es imprescindible que sea inferior al 30 %. En la Tabla 3.1 la cascarilla de arroz posee un alto contenido de materia volátil y un bajo contenido de carbono fijo, generando una mala eficiencia de combustión y

altas emisiones nocivas cuando se queman directamente; por lo que es necesario realizar un proceso que disminuya la cantidad de volátiles y aumente la cantidad de carbono fijo (Valverde et al., 2007, p. 259).

El contenido de cenizas presentó un valor de 20,58 %, que es un valor muy alto comparado con otros tipos de biomasa, lo cual representaría un ensuciamiento considerable, para lo cual se deben diseñar sistemas que minimizan el arrastre de ceniza en la corriente de gases (Kambo y Dutta, 2014, p. 186).

3.1.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

El poder calórico obtenido de acuerdo a la Norma ASTM D 2015-77 correspondió a un valor de 15 366,41 J/g que al compararlo con el valor de la Tabla 1.1 resulta ser muy parecido y muestra que la cascarilla de arroz tiene un importante contenido energético.

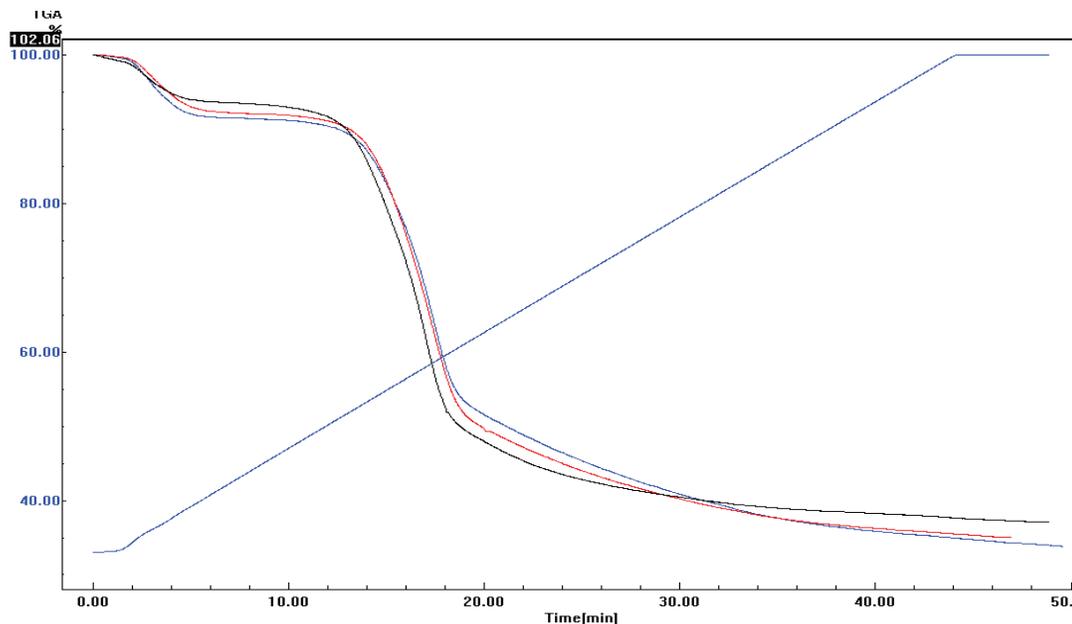


Figura 3.1. Diagramas de las 3 repeticiones de los análisis de TGA en la cascarilla de arroz

Después de la determinación del poder calórico, se realizó un análisis de TGA. Los termogramas de las tres repeticiones del análisis TGA en la cascarilla de arroz se

muestran en la Figura 3.1. Las repeticiones por separado, se presentan en el Anexo V.

En la Figura 3.1 se observan 3 zonas de descomposición de la cascarilla de arroz en función de la temperatura:

- La primera relacionada con la deshidratación o pérdida de humedad a temperaturas inferiores a 150 °C, con una pérdida de peso de alrededor del 8 %.

A partir de 220 hasta 280 °C existe una pérdida mínima que corresponde a la eliminación de volátiles y a la descomposición total de la hemicelulosa emitiendo CO₂, ácido acético (C₂H₄O₂) y ácido fórmico (CH₂O₂).

- Entre 280 a 380 °C la biomasa se descompone a través de la reacción exotérmica, en esta etapa se alcanza la mayor liberación de masa; alrededor de un 40 % producida en mayor medida por la descomposición de la celulosa que ocurre a 280 °C y de la lignina que se descompone a temperaturas aproximadas entre 310 a 380 °C.
- Por encima de 400 °C, la biomasa inicial es casi totalmente degradada y se aprecia una disminución en un 15 % que podría estar relacionado con la combustión de materia orgánica polimerizada, además en esta etapa se caracteriza por las bajas tasas de conversión de cascarilla de arroz en materia sólida.

3.1.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FIBRA

En la Tabla 3.2 se describe la distribución de hemicelulosa, celulosa, lignina y extractivos.

Tabla 3.2. Resultado del análisis de fibra de la cascarilla de arroz

PARÁMETRO	RESULTADO (% W)
-----------	-----------------

Celulosa	37,39
Hemicelulosa	9,48
Lignina	17,13
Extractivos	15,42

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=2)

De acuerdo a los resultados señalados en la Tabla 3.2, el valor de la hemicelulosa y los extractivos acuosos suman un 32,55 %, que resultan ser menores a 34,00 % y en consecuencia ocasiona que estos componentes reaccionen fácilmente; por lo que generarán altos rendimientos al transformarlos en *hydrochar* y afectarán positivamente la calidad de los productos densificados (Kaliyan y Morey, 2009, p. 354).

Además, se aprecia que la celulosa se encuentra en mayor cantidad, pero a su vez es el componente menos reactivo en el proceso de carbonización hidrotérmica debido a que se descompone en altas temperaturas.

3.2 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA CARBONIZACIÓN HIDRÓTERMICA

3.2.1 RESULTADO DEL ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA CASCARILLA DE ARROZ Y DE LA RELACIÓN DE CARGA

Con el objetivo de determinar el d80 y así identificar el tamaño de partícula adecuado, se construyó una curva granulométrica utilizando el valor del porcentaje de peso acumulado respecto de la abertura del tamiz.

La curva granulométrica que determina la variabilidad del tamaño de partícula se presenta en la Figura 3.2 y los datos que fueron necesarios para su elaboración, se detallan en el Anexo VI.

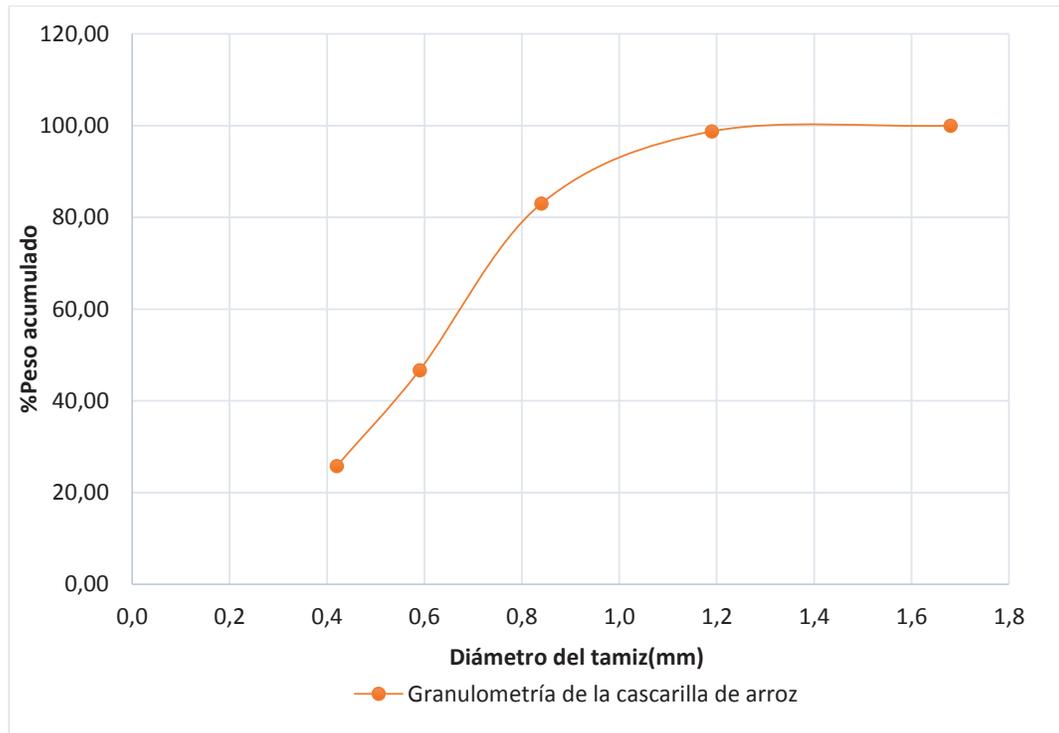


Figura 3.2. Curva granulométrica de la cascarilla de arroz

En la Figura 3.2 se observa que al reducir a la cascarilla de arroz a un tamaño de partícula de 2,00 mm, se obtuvo granulometrías entre 1,68 a 0,42 mm, que corresponden a las mallas 12 y 40 respectivamente.

Kaliyan y Morey (2009) señalan que el tamaño de partícula recomendado para una buena calidad de pellets se encuentra entre 0,60 a 0,80 mm, ya que al ser partículas finas producen pellets más durables, además afirman que diámetros mayores a 1,00 mm actúan como puntos de rupturas en la densificación (p. 343).

En este estudio se obtuvo como resultado un d80 correspondiente a 0,80 mm de diámetro de partícula que es adecuado por encontrarse en el rango antes mencionado.

3.2.2 RESULTADOS DE LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

3.2.2.1 Efecto de los diferentes parámetros de operación de la cascarilla de arroz en la carbonización hidrotérmica

Es posible que el tamaño de partícula sea una variable en la carbonización debido a problemas de transferencia de masa, sin embargo en la experimentación considerando el d_{80} anterior, se obtuvieron carbonizados muy homogéneos, y eso ocurre porque la cascarilla de arroz posee una mayor área de transferencia en la reacción a ese diámetro de partícula.

Además un estudio similar de Reza et al. (2012) determina que el tamaño de partícula no es una variable tan representativa en el proceso HTC (p. 257).

La relación másica de la carga sólida o relación cascarilla de arroz - agua seleccionada fue de 1:5, porque de acuerdo a pruebas experimentales se obtuvo que a una relación menor a 1:5 no se obtiene una buena humectación y a una relación mayor que 1:5 se produce una mayor cantidad de agua que dificulta su disposición y por ende no se obtiene un carbonizado homogéneo, por tanto se seleccionó una relación de 1:5 en la que además se obtendrán mejores rendimientos (Reza et al, 2012, p. 259).

El proceso de mezclado se lo realizó para obtener una pasta uniforme con humectación completa que al ser ingresado al reactor batch mejore la homogenización, agitación y la impregnación de la mezcla, este proceso se lo realizó a un temperatura de 85 °C para evitar pérdidas por evaporación del agua, con una relación de agua a cascarilla de 1 a 5, corresponde a 20 g de cascarilla de arroz con 100 g de agua (Kalderis et al, 2014, p. 478).

Los parámetros que se mantuvieron fijos para cada uno de los experimentos fueron: la masa de cascarilla de arroz, tamaño de partícula, velocidad de agitación y la relación másica cascarilla-agua.

En las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5, se presentan las fotografías de los carbonizados después de la carbonización hidrotérmica para cada uno de los tratamientos del diseño experimental.



Figura 3.3. Fotografías de los carbonizados obtenidos en la carbonización hidrótermica después de realizar los tratamientos T1, T2 y T3



Figura 3.4. Fotografías de los carbonizados obtenidos de la carbonización hidrótermica después de realizar los tratamientos T4, T5 y T6



Figura 3.5. Fotografías de los productos obtenidos de la carbonización hidrótermica después de realizar los tratamientos T7, T8 y T9

De las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5 se observa que los carbonizados obtenidos al variar la temperatura y el tiempo de residencia se intensifica la oscuridad, y también que ciertas muestras poseen un color muy similar, de esta manera se puede decir que tendrán una similar distribución variando las condiciones de proceso.

Al aumentar el tiempo de residencia manteniendo la misma temperatura se aprecia que el color de las muestras no varía significativamente, eso quiere decir que el tiempo de residencia no es una variable que intensifique la reacción como si lo es la temperatura.

El color de la cascarilla de arroz cambia significativamente desde marrón claro a temperaturas más bajas, a marrón oscuro/negro a temperaturas más altas, esto es debido al aumento del carbón fijo y disminución de volátiles al variar la temperatura y presión, es así que en el tratamiento T9 se observa un color totalmente negro oscuro. Este cambio de color se presenta como una demostración visual de los cambios sustanciales en los componentes celulares de la cascarilla de arroz (Sermyagina et al, 2015, p. 3).

Un análisis de varianza estadístico (ANOVA, al 95% intervalo de confianza) se utilizó para analizar los datos experimentales de cada uno de los tratamientos, modelando el proceso de carbonización hidrotérmica para examinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura de reacción (T), el tiempo de reacción (t)) sobre el rendimiento en masa, poder calórico y eficiencia energética del *hydrochar*.

Los valores medios del rendimiento másico, poder calórico y la eficiencia energética se obtienen del diseño experimental 3^2 que se menciona en la Figura 2.3.

Estos valores junto con el máximo valor del error estándar para cada tratamiento se muestran en la Tabla 3.3, se realizó un promedio de las tres repeticiones para cada variable de salida.

TRATAMIENTO	PODER CALÓRICO (MJ/kg)	RENDIMIENTO (%)	EFICIENCIA ENERGÉTICA (%)
T1	18,37 ± 0,02	75,35 ± 0,91	89,47 ± 1,00
T2	19,06 ± 0,06	69,83 ± 1,55	86,04 ± 0,90
T3	19,61 ± 0,06	66,69 ± 1,06	84,55 ± 1,62
T4	19,91 ± 0,06	69,68 ± 1,09	89,68 ± 1,15

T5	20,42 ± 0,06	68,49 ± 0,80	90,44 ± 1,18
T6	20,65 ± 0,10	62,91 ± 0,69	84,00 ± 1,03
T7	20,35 ± 0,02	58,46 ± 0,50	76,90 ± 0,64
T8	20,69 ± 0,57	55,95 ± 0,72	74,82 ± 1,45
T9	21,34 ± 0,58	50,66 ± 0,22	69,91 ± 2,19

Tabla 3.3. Poder calórico, rendimiento y eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica para cada tratamiento realizado

$\bar{x} \pm \sigma$ (n=3)

En la Tabla 3.3 se indica que existe una tendencia a disminuir el rendimiento con el aumento del tiempo de reacción, sin embargo la mayor cantidad de cambios importantes de producto ocurre con la temperatura.

El aumento de temperatura de reacción desde 200 a 230 °C causa una disminución en el rendimiento de masa y un gran aumento en el poder calórico. Por ejemplo, el rendimiento de masa para T1 a 200 °C y 10 min tiene 75,35 %, mientras que los rendimientos de masa para T9 a 230 °C y 30 min tiene 50,66 %, que decrece sustancialmente con el aumento de la temperatura.

La eficiencia energética también disminuye al aumentar la temperatura de reacción; va desde 89,47 % a 70,00 % en los mismos tratamientos, sin embargo para el T5 se reporta un valor más elevado; eso señala que la eficiencia energética guarda una relación compensada entre el rendimiento y el poder calórico, que no necesariamente ocurre en los valores extremos de temperatura y tiempo de reacción. Además, se observa que el rendimiento tiene un rango de variabilidad mayor que el del poder calórico y que los valores de desviación estándar de las variables de salida fueron ínfimos, lo que señala que los rangos seleccionados no se encuentran completamente dispersos y de esta manera se aprecia una mejor reproductibilidad.

3.2.2.2 Efecto sobre el rendimiento máxico en la carbonización hidrotérmica

Se muestran los resultados obtenidos en el programa STATGRAPHICS Centurion XV.I del diseño experimental usado en el proceso de carbonización hidrotérmica.

En la Figura 3.6, se presenta la interacción de las variables experimentales sobre el rendimiento del proceso en la obtención del *hydrochar*.

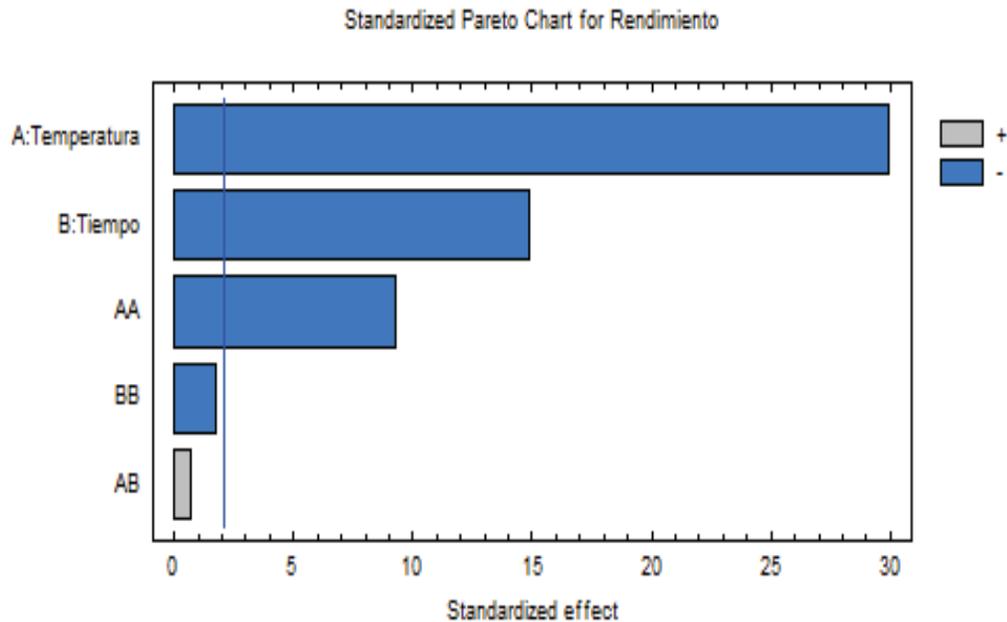


Figura 3.6. Diagrama de Pareto para evaluar los efectos estandarizados de las variables experimentales sobre el rendimiento del proceso de carbonización hidrotérmica

De la Figura 3.6 se observa que tanto la temperatura como el tiempo de residencia tienen un efecto estadísticamente significativo en el rendimiento del proceso de carbonización hidrotérmica con un 95,0 % de nivel de confianza.

El factor AA que también cruza la línea vertical de izquierda a derecha no tiene significado físico, es decir es solo un parámetro que ayuda al ajuste matemático del modelo estadístico y representa el efecto cuadrático del factor A; la interacción conjunta de la temperatura y tiempo de reacción (AB) no presenta influencia en el rendimiento del proceso, debido a que ambos generan el mismo resultado, es por eso que se necesita optimizar el proceso.

Además en la Figura 3.6, la temperatura es la variable más prominente en el proceso, seguido del tiempo de residencia con la mitad de variación con respecto a la temperatura, este resultado es consistente con el estudio de Yan (2010) y ambas variables tienen un efecto negativo sobre el rendimiento del proceso de

carbonización hidrotérmica, lo cual ocurre debido a la menor estabilidad térmica de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la carbonización hidrotérmica (p. 4740).

El grado de degradación de los polímeros de biomasa significativamente depende del medio de reacción en la que el proceso se lleva a cabo. En condiciones hidrotermales, la presencia de agua subcrítica causa que polímeros de biomasa (principalmente de hemicelulosa) se transformen parcialmente en una fase acuosa y por lo tanto causa una pérdida de masa significativa del producto sólido.

La descarboxilación, deshidratación, descarbonilación, desmetoxilación intermolecular, condensación y aromatización son algunas de las reacciones químicas que tienen lugar propuestos durante el pre-tratamiento térmico de la biomasa. Sin embargo, en el proceso HTC, el mecanismo de reacción es iniciada por hidrólisis debido a la presencia del agua caliente comprimida (Funke y Ziegler, 2010, p. 171).

Esto resulta en una fragmentación de los enlaces éter y éster entre azúcares monoméricos a través de la adición de una molécula de agua, que de ese modo reduce los niveles de energía de activación de los polímeros de la biomasa (Kambo y Dutta, 2014, pp. 186-167).

Por lo tanto, la degradación de la hemicelulosa y la pérdida de masa del sólido en el proceso de HTC son relativamente mayores con la temperatura. Esto explica la transformación de compuestos de carbono y oxígeno en fase acuosa, lo que provoca la pérdida significativa de masa en el *hydrochar* (Kambo y Dutta, 2014, p. 187).

A continuación en la Figura 3.7, se muestra el efecto de las principales variables sobre el rendimiento del proceso al pasar de un nivel bajo a uno alto.

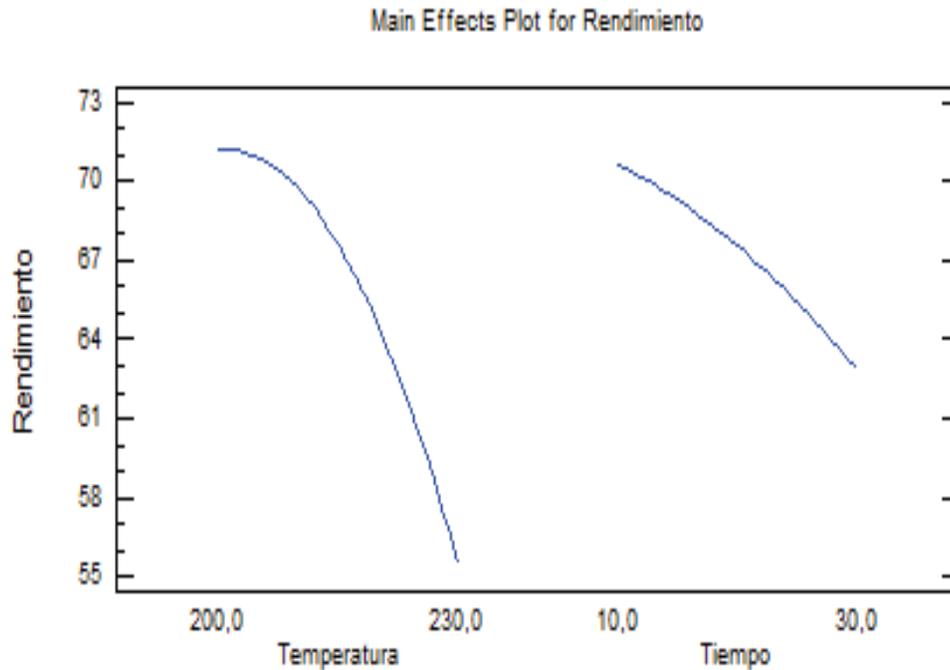


Figura 3.7. Efecto de las variables sobre el rendimiento del proceso de carbonización hidrotérmica

En la Figura 3.7, se observa que el rendimiento del proceso disminuye al pasar de un nivel de temperatura bajo a uno más alto, pero el tiempo de reacción no se incrementa significativamente, esto indica que para obtener el mismo rendimiento se puede utilizar una menor temperatura, esto es producido porque los enlaces de la composición lignocelulosa de la cascarilla de arroz se ven más afectados por el incremento de temperatura.

A 200 °C la hemicelulosa (el componente más activo en biomasa) es fácilmente degradada para formar pentosas solubles en agua, mientras que la celulosa a esa temperatura se encuentra inerte. Sin embargo a 230 °C, la celulosa comienza a hidrolizarse para producir hexosas. Estas reacciones con respecto a la temperatura determinan la disminución del rendimiento másico (Lynam et al., 2014, p. 177). Las interacciones de la temperatura respecto al tiempo en el rendimiento, y viceversa se presenta en las Figuras 3.8 y 3.9.

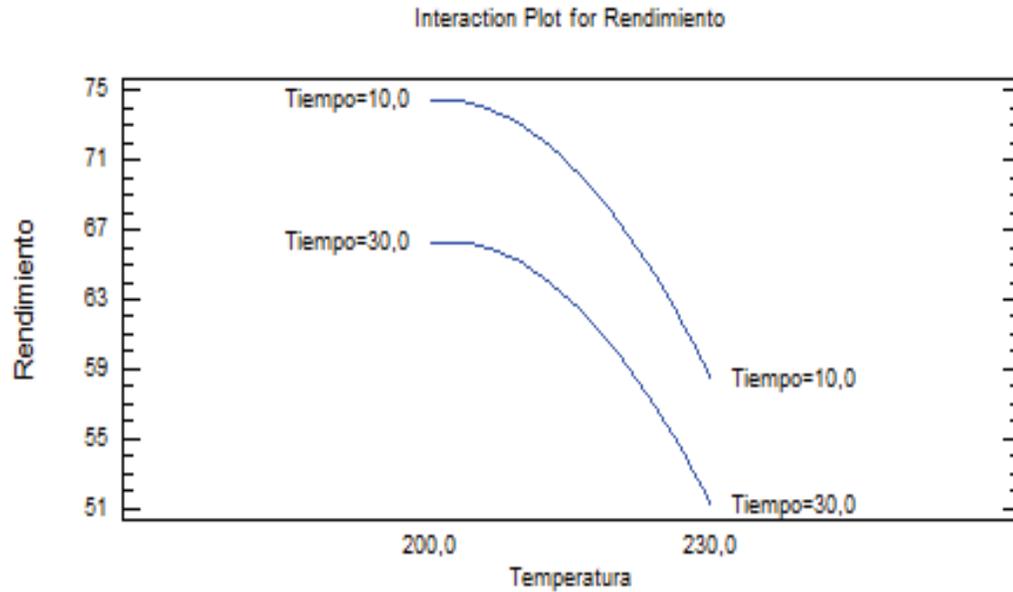


Figura 3.8. Interacción entre la temperatura y el tiempo respecto al rendimiento

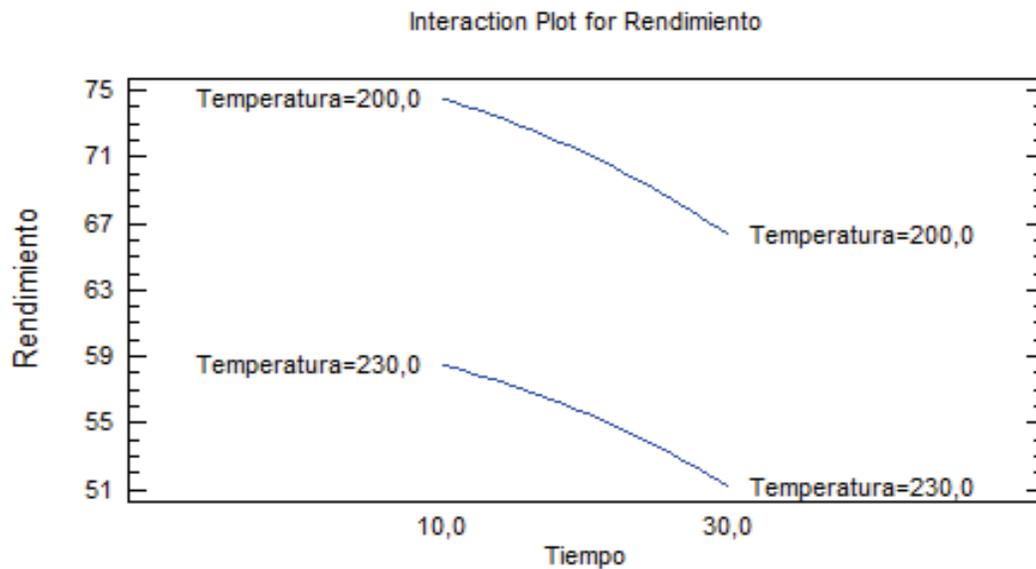


Figura 3.9. Interacción entre el tiempo y la temperatura respecto al rendimiento

En la Figura 3.8 se puede apreciar que si la temperatura se mantiene en el nivel más bajo y al emplear el mayor tiempo se obtiene un 65 % de rendimiento, y al emplear el menor tiempo se obtiene 74 % de rendimiento; y cuando se utiliza la mayor temperatura y tiempos bajos y altos, se obtiene entre 59 y 51 % de rendimiento.

En la Figura 3.9 se observa que para el menor tiempo desde el menor al mayor nivel de temperatura el rendimiento de la reacción varía desde 74 a 58 %; mientras que para el mayor tiempo desde el nivel bajo al nivel alto de temperatura se observa que el rendimiento disminuye desde 66 a 52 %; esto concuerda con respecto a lo mencionado anteriormente, que la temperatura es la variable más influyente y que produce una gran variación del rendimiento. De las Figuras 3.8 y 3.9 se observa que al mantener constante la temperatura el rendimiento disminuye alrededor de un 11 % mientras que al mantener constante el tiempo la temperatura disminuye en un 23 % aproximadamente, notándose nuevamente que la temperatura representa cerca del doble de interacción que el tiempo.

3.2.2.3 Optimización del rendimiento en la carbonización hidrotérmica.

El modelo de superficie de respuesta nos permite observar que los niveles seleccionados fueron los adecuados ya que al ser valores cercanos permiten establecer mejor la optimización del proceso de carbonización hidrotérmica maximizando del rendimiento del proceso.

En la Figura 3.10 se tiene a detalle el modelo descrito.

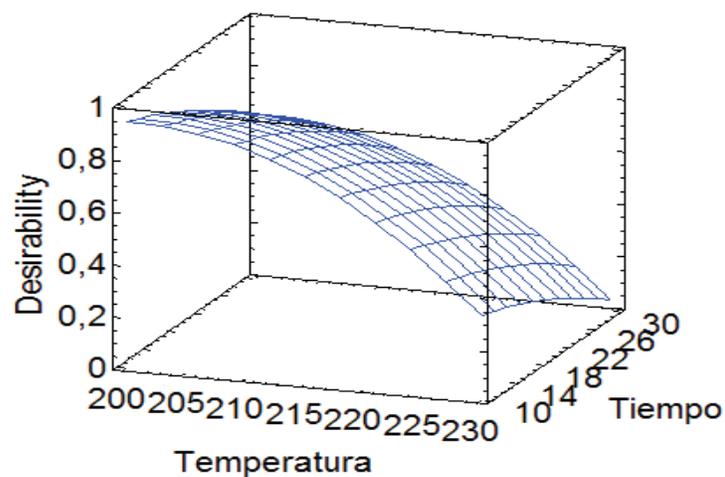


Figura 3.10. Superficie de respuesta para el rendimiento de la reacción carbonización hidrotérmica

Finalmente las condiciones de optimización a las que se logró el máximo rendimiento se señalan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de la reacción

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Nivel óptimo
Temperatura (°C)	200	230	200
Tiempo (min)	10	30	10

De acuerdo con la Tabla 3.4, para obtener un mejor carbonizado se debe trabajar en los niveles más bajos de las variables del proceso, esto es con una menor temperatura y menor tiempo, sin embargo en este proceso no es conveniente trabajar a condiciones extremas debido a que la variable de salida que nos interesa es la eficiencia energética.

3.2.2.4 Efecto sobre el poder calórico y eficiencia energética en la carbonización hidrotérmica.

En la Figura 3.11 y Figura 3.12 se muestra el efecto del tiempo de reacción y la temperatura sobre el poder calórico y la eficiencia energética.

En la Figura 3.11, se identifica que la temperatura y el tiempo influyen de manera positiva en el poder calórico, es decir a mayor temperatura o tiempo mayor es el aumento del poder calórico, mientras que en la Figura 3.12 estas variables influyen de manera negativa en el poder calórico y también en la eficiencia energética.

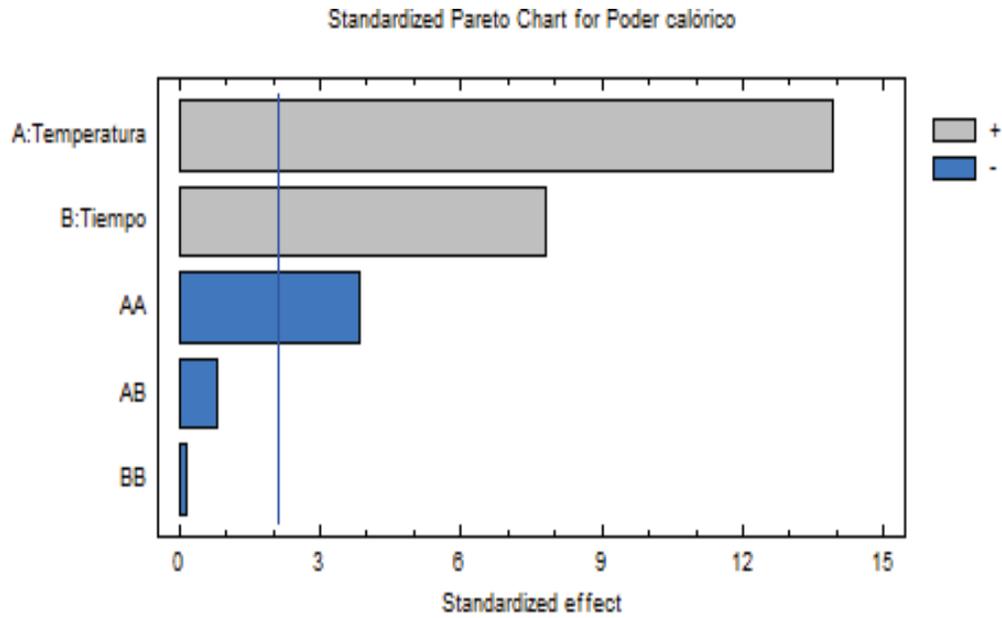


Figura 3.11. Diagrama de Pareto para evaluar los efectos estandarizados de las variables experimentales sobre el poder calórico del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz

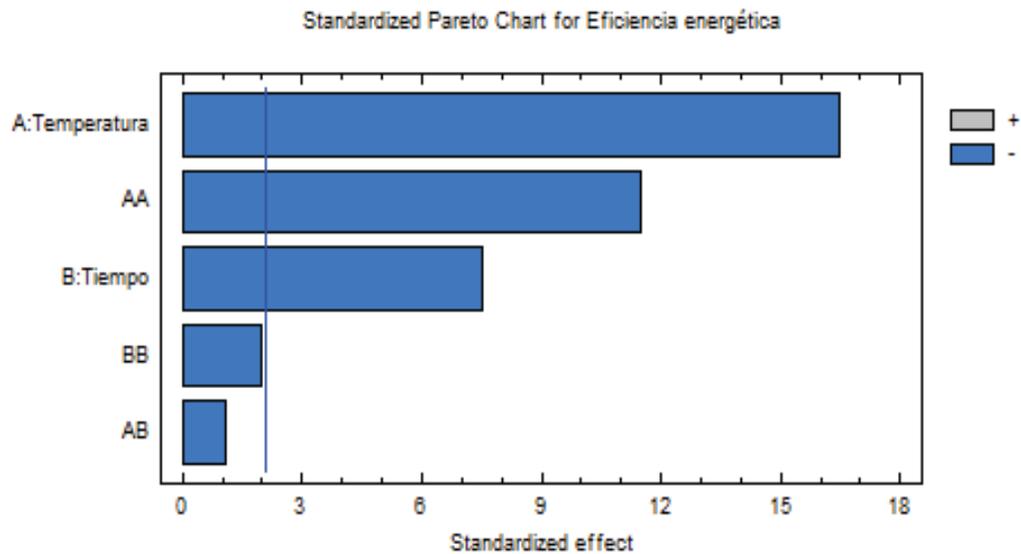


Figura 3.12. Diagrama de Pareto para evaluar los efectos estandarizados de las variables experimentales sobre la eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz

En la Figura 3.11 y en la Figura 3.12 se pueden observar que tanto la temperatura como el tiempo de residencia tienen un efecto estadísticamente significativo en el poder calórico y la eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica

con un 95 % de nivel de confianza. Además para ambas figuras la interacción conjunta de la temperatura y tiempo de reacción (AB) no tiene efecto estadísticamente significativo.

Se observa también que la temperatura es la variable más influyente en el proceso seguida del tiempo de residencia, esto puede explicarse en parte porque los compuestos que tienen relativamente baja energía fueron eliminados al aumentar la temperatura en el proceso de carbonización hidrotérmica, permitiendo un valor más alto de energía en el *hydrochar*.

Resultados similares fueron reportados por el estudio de Lynam et al. (2014) en cuanto a que la variable más influyente sea la temperatura, pero en el tiempo de reacción no reportó ningún efecto significativo, por lo tanto, a primera vista, contradice las conclusiones de este estudio (p.177). Esta contradicción es posible debido a la diferencia en los niveles de los tiempos de reacción utilizados en los experimentos. El presente estudio se realizó con tres niveles diferentes de tiempo de reacción (10, 20 y 30 minutos) y en el otro estudio se utilizaron dos diferentes niveles (5 y 20 minutos).

Los efectos de las variables al pasar de un nivel bajo a uno alto se muestran en la Figura 3.13 y Figura 3.14 tanto para el poder calórico como para la eficiencia energética.

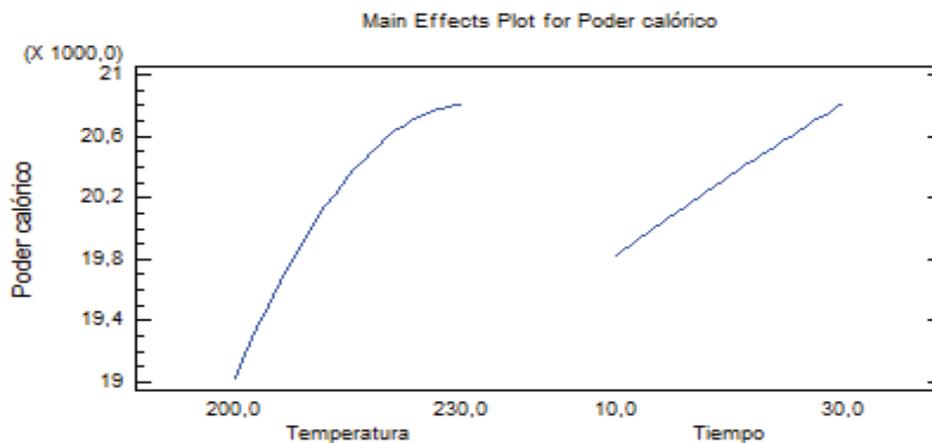


Figura 3.13. Efecto de las variables sobre el poder calórico del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz

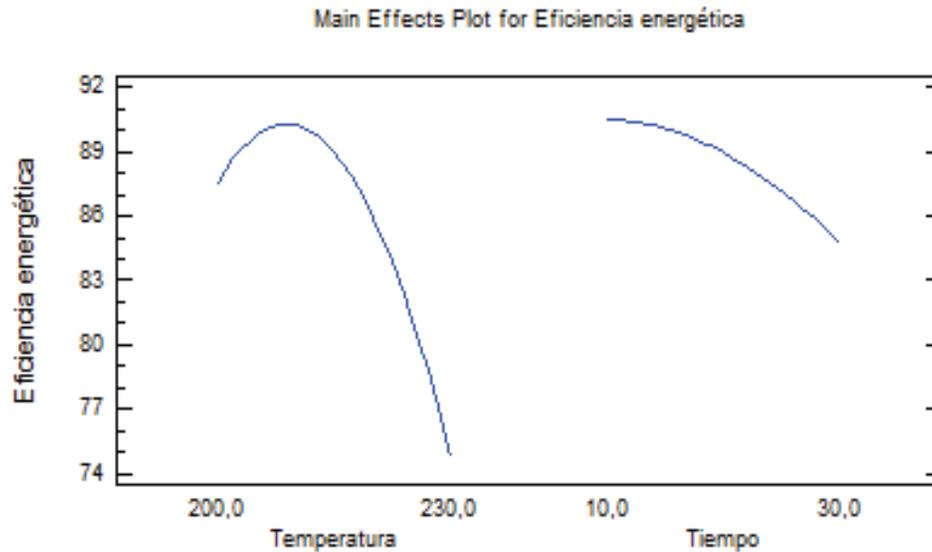


Figura 3.14. Efecto de las variables sobre la eficiencia energética del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz

En la Figura 3.13 se observa que el poder calórico del proceso aumenta al pasar de un nivel bajo a uno alto de temperatura, y lo mismo ocurre con el tiempo de reacción, pero este último no es tan representativo, es decir que para obtener el mismo poder calórico se puede utilizar una menor temperatura.

La hemicelulosa y celulosa tienen un poder calórico menor en comparación con la lignina, cuando se solubilizan, una mayor proporción de lignina debe permanecer en el *hydrochar*, causando un aumento del poder calórico. (Reza et al., 2013, p. 89).

Además, la celulosa al sufrir una reacción de carbonización hidrotérmica se forman oligómeros, que polimerizan a lignina y esta celulosa es más accesible para las reacciones como solubilización, hidrólisis, y la polimerización, y durante ese proceso se remueve oxígeno para obtener CO_2 y H_2O , y esto puede explicar el aumento del poder calórico y por lo tanto el aumento de la eficiencia energética (Kambo y Dutta, 2014, p. 187). Además, cuanto mayor sea el rendimiento sólido, es más bajo el poder calórico, ya que corresponde a una baja densificación de carbono (Reza et al., 2013, p. 89).

En la Figura 3.14 se representa la eficiencia energética del proceso en función de cada variable experimental. De manera general se observa que la temperatura al pasar de un nivel bajo a uno alto disminuye la eficiencia energética del proceso.

También se observa que esta curva tiene un pico alrededor de la temperatura de 210 °C luego del cual, la curva decrece, esto significa que a esa temperatura comienza a degradarse en mayor proporción la cantidad, hemicelulosa y celulosa.

La variable más influyente en la eficiencia energética es la temperatura por su incremento tan significativo y esto se puede evidenciar en la Figura 3.14, el tiempo de reacción también influye en el proceso pero en menor medida.

Esto se puede explicar porque tiempos de residencia relativamente largos aseguran una descomposición completa de hemicelulosa y celulosa obteniendo una bajo rendimiento y por lo tanto una baja eficiencia energética.

Las Figura 3.15 y 3.16 muestran la interacción de la temperatura respecto al poder calórico y el tiempo, y viceversa.

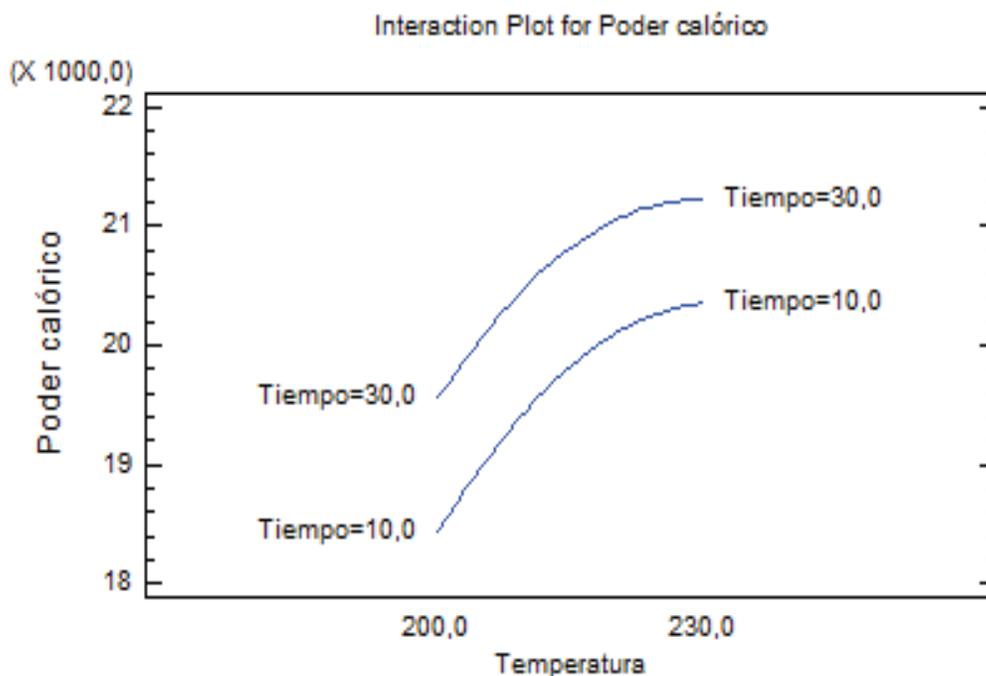


Figura 3.15. Interacción entre la temperatura respecto al poder calórico y el tiempo

En la Figura 3.15 se aprecia que si la temperatura se mantiene en el nivel más bajo y al emplear el menor tiempo se obtiene un 18,4 MJ/kg de poder calórico y a mayor tiempo se obtiene 19,4 MJ/kg de poder calórico; y cuando se utiliza mayores temperaturas y tiempos bajos y altos se obtiene entre 20,2 y 21,2 MJ/kg de poder calórico respectivamente.

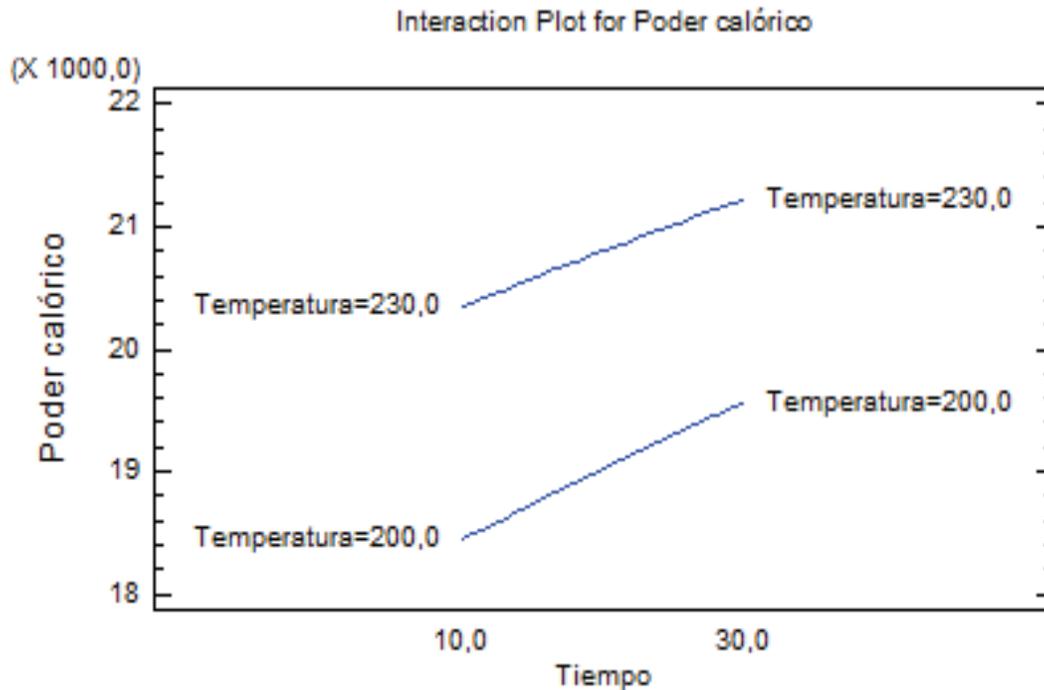


Figura 3.16. Interacción entre el tiempo respecto al poder calórico y la temperatura

En la Figura 3.16 se observa que para el menor tiempo al ir desde el nivel bajo al nivel alto de la temperatura, el poder calórico varía desde 18,4 a 20,4 MJ/kg; mientras que para el mayor tiempo, igualmente al ir desde el nivel menor al mayor de temperatura se observa que el poder calórico se incrementa desde 19,5 a 21,2 MJ/kg ; estos resultados indican que el poder calórico del proceso depende en mayor medida de la temperatura de reacción, ya que para un mismo tiempo al variar la temperatura el poder calórico aumenta en mayor medida.

Las interacciones de la temperatura respecto al tiempo en la eficiencia energética, y viceversa se detallan en la Figuras 3.17 y Figura 3.18.

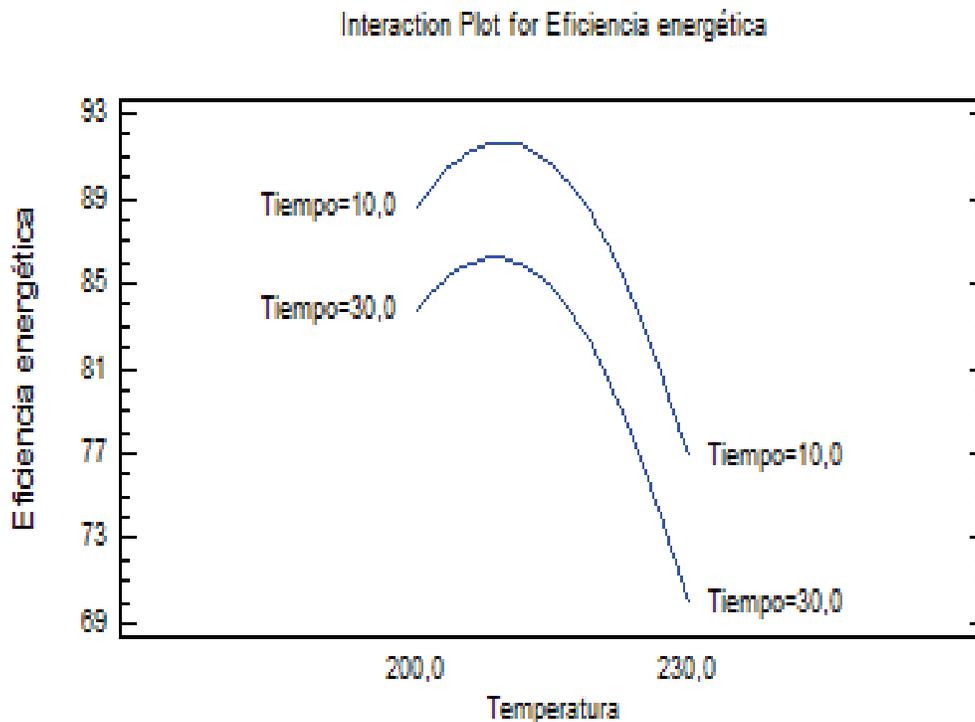


Figura 3.17. Interacción entre la temperatura y el tiempo respecto a la eficiencia energética

En la Figura 3.17 se aprecia que si la temperatura se mantiene en el nivel más bajo y al emplear el menor tiempo se obtiene un 88 % de eficiencia energética, y al utilizar un tiempo más alto se obtiene un 84 % de eficiencia energética; y cuando se utiliza temperaturas mayores y con el nivel más bajo y alto se obtienen entre 76 y 70 % de eficiencia energética.

Además, cuanto mayor sea el rendimiento del sólido, más es el valor de calentamiento o poder calórico, ya que corresponde a una densificación inferior de carbono. En todos los casos el valor calorífico de los *hydrochars* se incrementó en un 33 % con respecto a la materia prima, dependiendo del tratamiento.

Sin embargo, si tenemos en cuenta el contenido energético de los *hydrochars* en relación con la del material de matriz, por medio del parámetro de eficiencia energética se puede concluir que este proceso resultó ser más ventajoso.

Este material retiene una mayor cantidad de carbono durante el proceso y proporciona una mayor densificación de energía (Román et al., 2012, p. 80).

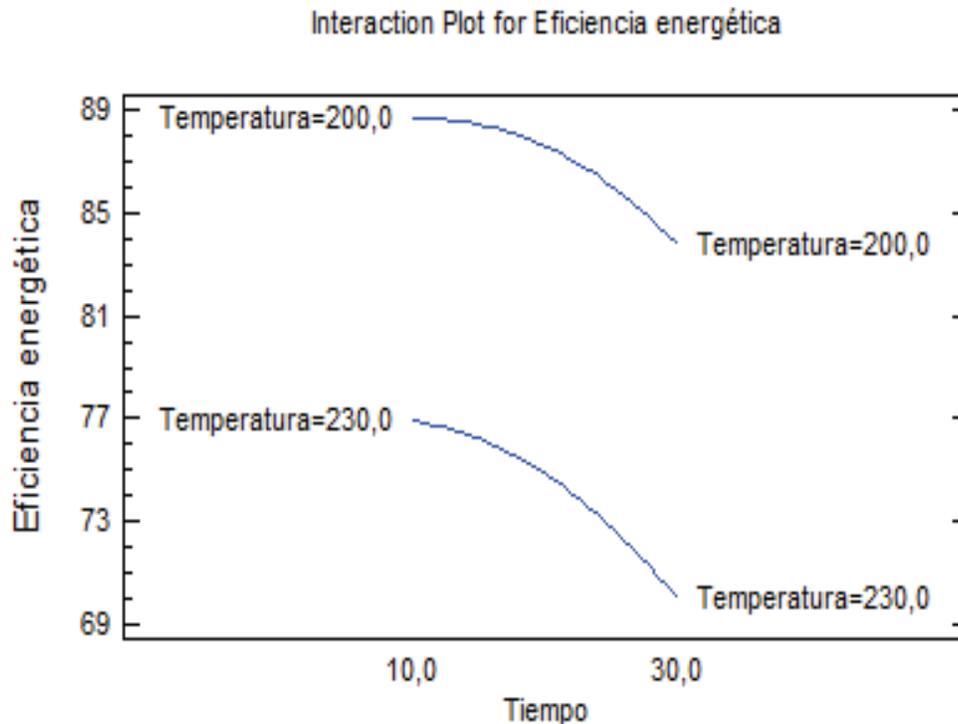


Figura 3.18. Interacción entre el tiempo y la temperatura respecto a la eficiencia energética

En la Figura 3.18 se observa que para el menor tiempo al ir desde el nivel bajo al nivel alto de la temperatura, la eficiencia energética varía desde 89 a 77 %; mientras que para el mayor tiempo igualmente al ir desde el nivel menor al mayor de temperatura se observa que la eficiencia energética se incrementa desde 83 a 70 %; estos resultados indican que la eficiencia energética del proceso depende en mayor medida de la temperatura de reacción, ya que tanto al utilizar el mínimo como el máximo tiempo el gradiente de eficiencia energética es pequeño.

Tanto el poder calórico como la eficiencia energética varían más con la temperatura que con el tiempo de reacción, sin embargo la eficiencia energética tiene una tendencia distinta debido a que es dependiente tanto del rendimiento como del poder calórico.

Este fenómeno es debido a la continua polimerización de productos solubles acuosos en la fase acuosa, que más tarde precipitará en la estructura porosa de *hydrochar* insoluble (Funke y Ziegler, 2010, p. 169). Esto se puede comprobar con la aparición del agua de proceso que contiene furfurales y ácidos orgánicos.

3.2.2.5 Optimización del poder calórico y eficiencia energética en la carbonización hidrotérmica.

Para optimizar los tratamientos con los cuales se llevó a cabo la carbonización hidrotérmica, se utilizó un modelo de superficie de respuesta que combinó los distintos niveles de las variables empleadas en el diseño experimental para que maximice la eficiencia energética.

En las Figuras 3.19 y 3.20 se muestran las gráficas de las superficies para el estudio del poder calórico y de la eficiencia energética.

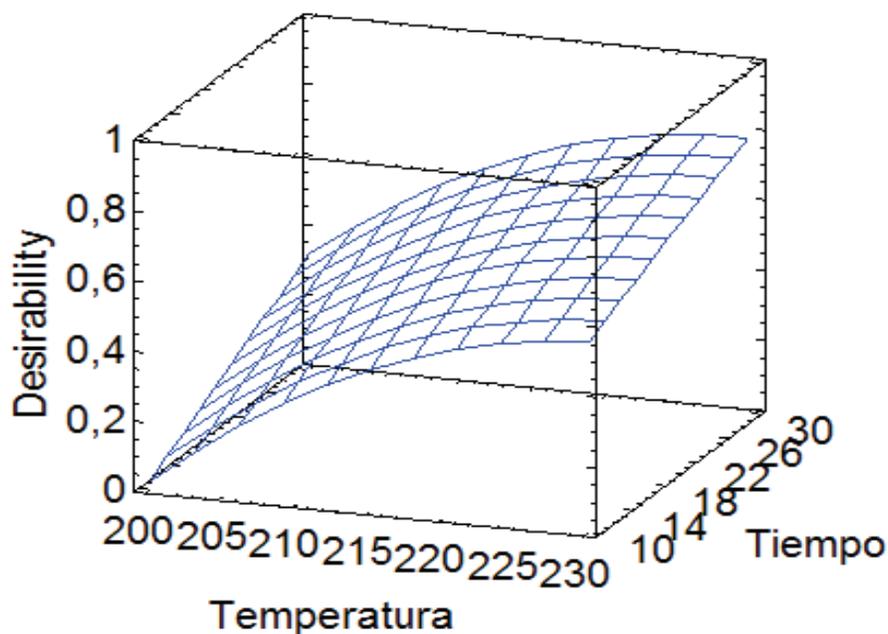


Figura 3.19. Superficie de respuesta para el estudio del poder calórico de la reacción de carbonización hidrotérmica

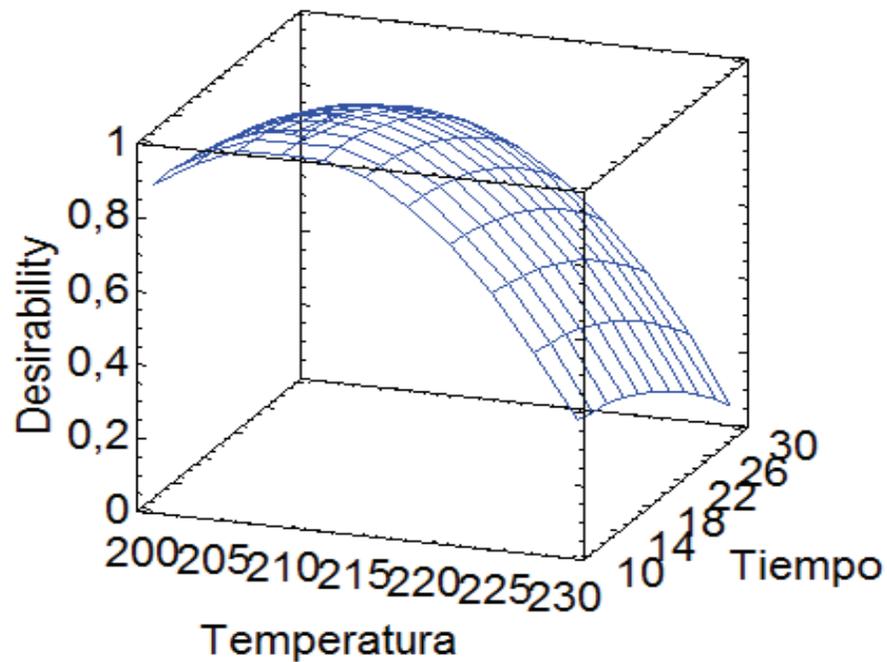


Figura 3.20. Superficie de respuesta para el estudio de la eficiencia energética de la reacción de la carbonización hidrotérmica

De acuerdo con la Tabla 3.5 las condiciones óptimas que maximizan el poder calórico del proceso de carbonización hidrotérmica se producen al trabajar en los niveles más altos de las variables del proceso, esto es con una mayor temperatura y un mayor tiempo, sin embargo no son condiciones que aprovechen de mejor manera la energía.

Tabla 3.5. Condiciones óptimas para maximizar el poder calórico de la reacción

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Nivel óptimo
Temperatura (°C)	200	230	230
Tiempo(min)	10	30	30

Las condiciones que permiten optimizar el proceso de carbonización se señalan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Condiciones óptimas de las variables de la carbonización hidrotérmica para maximizar la eficiencia energética de la reacción

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Nivel óptimo
Temperatura (°C)	200	230	210
Tiempo (min)	10	30	10

De acuerdo con la Tabla 3.6 las condiciones óptimas que maximizan el poder calórico del proceso de carbonización hidrotérmica se producen al trabajar en el menor tiempo (10 min) a una temperatura intermedia (210 °C) ya que se consigue aprovechar tanto la energía como la cantidad final de carbonizado.

Al estudiar en un rango muy pequeño de temperaturas se puede apreciar que entre las temperaturas de 200 a 230 °C existe la optimización y con lo cual a diferencia de los otros estudios se puede deducir que en la temperatura de 210 °C los componentes de la biomasa comienzan a descomponerse; y con temperaturas más altas, la pérdida de la masa y el poder calórico *hydrochar* se va intensificando, y es así que a esa temperatura y con una duración de 10 min existe un equilibrio entre el rendimiento y el poder calórico.

3.2.2.6 Caracterización fisicoquímica del *hydrochar*.

En la Figura 3.21 se aprecia una fotografía del producto obtenido (*hydrochar*), después de ser filtrado al emplear las condiciones óptimas para este proceso.



Figura 3.21. Muestra de *hydrochar* obtenido a las condiciones de optimización

Al *hydrochar* de la Figura 3.21 se le realiza una caracterización para evaluar el cambio de sus propiedades y estos resultados se muestra en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Parámetros óptimos en la carbonización hidrotérmica

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura (° C)	210
Relación(agua/cascarilla de arroz)	1:5
Tiempo de reacción (min)	10
Tamaño de partícula (mm)	<0,85

Con estos valores óptimos se obtuvo una eficiencia energética y un rendimiento con valores de 90,40 % y 69,05 % respectivamente.

Los resultados del análisis proximal de la cascarilla de arroz convertida en *hydrochar* se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados del análisis proximal del *hydrochar* obtenido a partir de cascarilla de arroz

PARÁMETRO	HYDROCHAR (%W)
Humedad (%)	8,35
Volátiles (%)	45,67
Cenizas (%)	17,66
Carbono Fijo (%)	28,31
Poder calórico (MJ/kg)	20,42

Al comparar la Tabla 3.8 con la Tabla 3.1, se observa que las propiedades de la cascarilla de arroz han mejorado y con ello la calidad del combustible.

En el proceso de carbonización hidrotérmica se pierde más material volátil con las altas temperaturas, debido a que en la descomposición de los componentes lignocelulósicos disminuye significativamente el contenido de humedad presente en la cascarilla de arroz.

La carbonización hidrotérmica disminuye significativamente el contenido de humedad de la biomasa producida por la descomposición de los componentes lignocelulósicos, la humedad de las muestras de *hydrochar* de todos los experimentos es en 16,83 % inferior al valor original.

La disminución del contenido de cenizas en el *hydrochar*, se atribuye a la disolución de una fracción considerable de compuestos inorgánicos que originalmente estaba contenida en la cascarilla de arroz, esta disminución corresponde a un 14,18 %.

Las reacciones de descomposición durante la carbonización hidrotérmica dieron lugar a la pérdida de compuestos volátiles con un aumento simultáneo en el

contenido de carbono fijo y con ello el aumento del poder calórico aproximadamente en un 33 %.

3.3 RESULTADOS DE LA ELABORACIÓN DE PELLETS MEDIANTE PRENSADO Y DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS Y QUÍMICAS

3.3.1 RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN DE LOS DENSIFICADOS

Para la selección de las condiciones de operación de la densificación se realizaron 4 tratamientos previos, que se presentan en las Figuras 3.22 y 3.23.



Figura 3.22. Fotografías de los densificados obtenidos en la prensa hidráulica después de realizar los tratamientos T1 y T2

Se puede apreciar que los densificados a temperatura ambiente (T1, T2) son menos densos, estables y compactos que a la temperatura de 140 °C, debido a que la temperatura de prensado facilita significativamente la solidificación de los pellets, y disminuye su expansión.



Figura 3.23. Fotografías de los densificados obtenidos en la prensa hidráulica después de realizar los tratamientos T3 y T4

La temperatura de transición vítrea (T_g), es el intervalo de temperaturas en un polímero termoestable, cambiando de un estado " vídrioso " duro, rígido a un estado más flexible. La lignina es el único componente de la cascarilla de arroz que muestra el comportamiento de transición vítrea y su T_g está en el rango de 137 a 157 °C (Reza et al., 2012, p. 228). De acuerdo a esto la selección de la temperatura a 140 °C es acorde con bibliografía, siendo la lignina un aglutinante natural porque se suavizó cuando se aplica a esta temperatura.

En cuanto a la presión de compactación, al momento de comprimir las muestras en valores de 50 y 100 kfg/cm² que fueron sugeridos de otro estudio para pellets (Liu et al., 2014, p. 1 316). Se observó que al llegar a 50 kgf/cm² se necesita mayor cohesión de las partículas ya que se encontraban espacios huecos que debían ser llenados, además al realizar las pruebas a resistencia de agua, se comprobó que se empezaron a fraccionar en ciertas partes a pesar de tener la misma apariencia, además al utilizar altas presiones ayuda a una mejor densificación mejorando las propiedades mecánicas, por lo que se seleccionó el tratamiento T4.

Las mejores condiciones de densificación se resumen en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros considerados para la obtención de pelles en la densificación

CONDICIONES	VALOR
Temperatura (°C)	140
Presión (kgf/cm ²)	100
Tasa de compresión (kgf/cm ² /min)	5

En la prensa se consideró una presión de compactación de 100 kgf/ cm² y con una tasa de compresión de 5 kgf/cm²/min y una temperatura de 140 °C, ya que a estas condiciones se obtuvo el mejor producto final, y para todos los densificados se obtuvo una relación L/D cercana a 0,48 con una longitud promedio de 1,20 cm.

3.3.2 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES DE LOS PELLETS

Todos los pellets se hicieron usando las condiciones de optimización de la Tabla 3.9 y los resultados de las propiedades físicas y químicas se presentan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados de las propiedades físicas y químicas de los pellets

PARÁMETRO	VALOR
Densidad (g/cm ³)	1,32
Durabilidad (%)	99,50
Resistencia a la compresión(MPa)	33,38
Resistencia al impacto (%)	100,00
Resistencia al agua (%)	15,20

Con respecto a la densidad, los pellets se formaron fácilmente en bloques sólidos y densos, sin necesidad de ningún agente de unión adicional. Al comparar la densidad del pellet de la Tabla 3.10 y el de la cascarilla de arroz pura de 150 g/cm³ reportada por Muazu y Stegemann (2015), esta es aumentada alrededor de 8 veces

debido a que las partículas del *hydrochar* se juntaron al momento de comprimirse (p. 144).

La resistencia al impacto y la durabilidad son dos parámetros que predicen el manejo mecánico de los pellets después de someterse a una agitación mecánica o neumática, los valores obtenidos son de 100,0 % y 99,5 % respectivamente, estos valores al compararlos con el estudio de Reza et al. (2012), identifican que el proceso de peletización fue óptimo y que los pellets poseen una alta resistencia (p. 232).

La resistencia a la compresión es otra prueba mecánica que determina la estabilidad de los pellets y se le considera como la cantidad de carga que un pellet puede soportar antes de dañarse.

La resistencia a la compresión al compararla con el estudio de Muazu y Stegemann (2015) se identifica que poseen valores similares, esto se debe a que utiliza un aglutinante natural como la lignina en toda su estructura y produce una alta resistencia de unión y fuerza de adhesión entre las partículas en todos los puntos de contacto (p. 144).

La resistencia al agua de un material se utiliza como un indicador de la hidrofobicidad, la presencia de alto contenido de humedad en materia prima de la cascarilla de arroz puede influir en el crecimiento de hongos y por lo tanto el material tenderá a deteriorarse fácilmente con el tiempo, sin embargo de la experimentación, señala que los pellets obtenidos son altamente hidrófobos y por lo tanto se pueden almacenar fácilmente sin poseer cualquier amenaza de deterioro biológico.

Por otra parte, el transporte de carga de alimentación será menos costoso, ya que habrá menos contenido de agua para transportar junto con la biomasa.

La principal explicación de la hidrofobicidad es la destrucción de los grupos OH a través de las reacciones de deshidratación, ya que el producto carbonizado pierde capacidad para formar puentes de hidrógeno con el agua. Igualmente, otras

estructuras insaturadas son formadas en el proceso las cuales no son polares y en cierta medida hidrofóbicas. Al mismo tiempo, dada esta nueva característica trae consigo un material más estable, el cual puede ser conservado por mayores periodos de tiempo y pocas variaciones en sus propiedades (Kambo y Dutta, 2014, p. 189).

3.4 RESULTADOS DE LA DEFINICIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO Y DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS NECESARIOS PARA UNA PLANTA PILOTO DE PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS DE 1 500 kg/día DE CAPACIDAD

3.4.1 CAPACIDAD DE LA PLANTA

Se asume que la capacidad promedio de procesamiento de una piladora de arroz de segunda categoría es de 20 qq/día, operando 264 días a 8 h/día (Echeverría Cruz y López Mena, 2010, p. 12). Además, el porcentaje de cascarilla de arroz en el grano de arroz se encuentra entre 20,0-23,0 %, en este estudio se consideró que tiene un 20,5 % (Kalderis et al., 2014, p. 478).

Los cálculos de la capacidad anual, mensual y diaria se detallan en el Anexo VII y en la Tabla 3.11 se presentan los mencionados cálculos.

Tabla 3.11. Producción anual, mensual y diaria de la cascarilla de arroz

Producción de cascarilla de arroz	Valor (t)
Producción anual	393,60
Producción mensual	32,80
Producción diaria	1,49

El requerimiento de materia prima queda dado para una planta con una capacidad de 1 500 kg/día que corresponde a la cantidad de cascarilla de arroz obtenida en 8 horas de trabajo en una piladora de arroz.

En la Tabla 3.12 se presentan los resultados de las cargas de materia prima diaria y por 4 periodos en un día, para lo cual se utilizaron los cálculos del Anexo VII.

Tabla 3.12. Cantidades iniciales de la materia prima por día y por periodos

Materia prima	Masa diaria (kg/día)	Masa por periodo (kg/periodo)
Cascarilla de arroz	1 500	375
Agua	3 500	875
Total	5 000	1 250

3.4.2 BALANCE DE MASA

El balance de masa requerido para el dimensionamiento de los principales equipos se realizó para una capacidad de 1 250,00 kg por batch.

De acuerdo al balance en el reactor batch de la Figura 3.24:



Figura 3.24. Diagrama de bloques del ingreso de la pasta al proceso de reacción hidrotérmica

[1]: Entran al proceso de reacción 1 250,00 kg de pasta húmeda, con 27 % en tasa de sólidos.

$$\text{Pasta} = 1\,250,00 \text{ kg}$$

En la carbonización hidrotérmica se obtuvo experimentalmente una conversión de 69 % de cascarilla de arroz en *hydrochar*, 5 % en la corriente de los gases y 26 % del agua de proceso como composición de salida.

[2]: Corresponde a los gases liberados del proceso HTC y se la obtiene de acuerdo a la composición de salida de los gases, es decir un 5 % de la cascarilla de arroz.

$$\text{Gases} = 375,00 \frac{\text{kg}}{\text{día}} * \frac{5}{100} = 18,75 \text{ kg}$$

$$\text{Gases} = 18,75 \text{ kg}$$

[3]: Es la corriente de los productos líquidos y del *hydrochar*, y se calcula a partir de los porcentajes de salida tanto del *hydrochar* como del agua de proceso.

Los flujos másicos de la corriente es la siguiente:

$$\text{Hydrochar} = 375,00 \frac{\text{kg}}{\text{día}} * \frac{69}{100} = 258,75 \text{ kg}$$

$$\text{Agua de proceso} = 375 \frac{\text{kg}}{\text{día}} * \frac{26}{100} = 97,50 \text{ kg}$$

El agua total resulta de la suma del agua de proceso y del agua que ingreso al reactor:

$$\text{Agua total} = \text{Agua de proceso} + \text{Agua ingresada al reactor}$$

$$\text{Agua total} = 97,50 \text{ kg} + 875 \text{ kg}$$

$$\text{Agua total} = 972,5 \text{ kg}$$

Finalmente la cantidad total de esta corriente resulta de la suma de las cantidades de agua total y del *hydrochar*, dando como resultado 1 231,25 kg/día.

Balance en el filtrador:

El balance en el filtrador se puede apreciar en la Figura 3.25, en el cual se separaron el agua [5] y el *hydrochar* [6].



Figura 3.25. Diagrama de bloques del balance en el filtrador

$$4 = 5 + 6$$

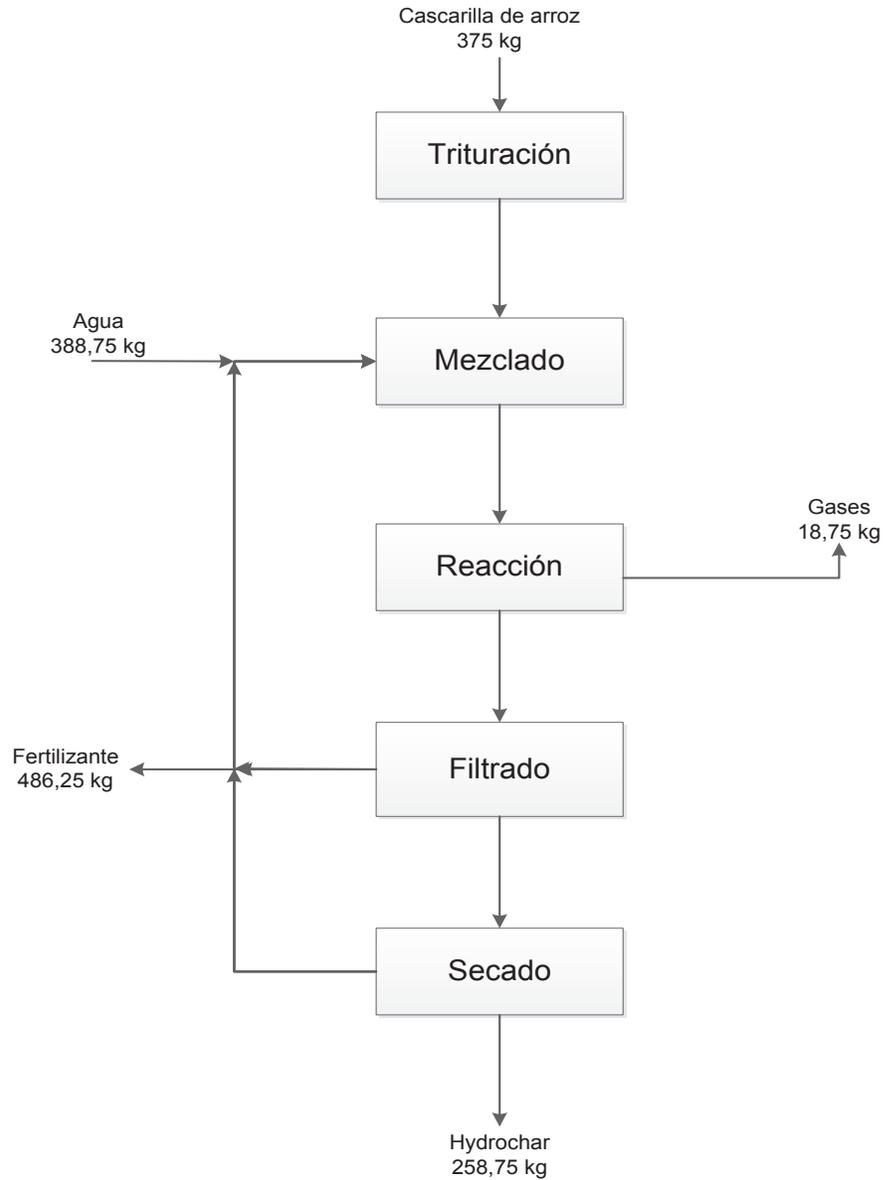
$$4 = 1\,231,25 \frac{kg}{día}$$

$$5 = 258,75 \frac{kg}{día}$$

Se puede observar de acuerdo al balance de masa que la cantidad de agua al final es mayor que la inicial y eso concuerda con procesos hidrotérmicos debido a que generan agua de la humedad de la cascarilla de arroz, además para un correcto aprovechamiento se destinó un 50 % como agua recirculada al tanque mezclador y el otro 50 % como fertilizante. Un resumen detalle de las cantidades de las otras corrientes se presentan en el diagrama PFD de la Figura 3.28.

3.4.2.1 Diagrama de bloques del proceso de producción del *hydrochar* (BFD)

En la Figura 3.26 se ilustra el diagrama de bloques del proceso de obtención del *hydrochar* mediante carbonización hidrotérmica.



 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: Planta de producción de biocombustible sólido	
Línea de Producción del Hydrochar	
ELABORADO POR: Ricardo Javier Cedeño C.	PÁGINAS: 1 de 1 BFD
FECHA: 15 de octubre del 2015	

Figura 3.26. Diagrama de bloques del proceso de carbonización hidrotérmica para la obtención del *hydrochar*

3.4.2.2 Diagrama de Gantt

El diagrama de Gantt que se muestra en la Figura 3.27 se realizó de acuerdo al tiempo de reacción de la pasta en el reactor batch, que es el equipo más representativo, el cual define el sistema y es el que mayor tiempo ocupa.

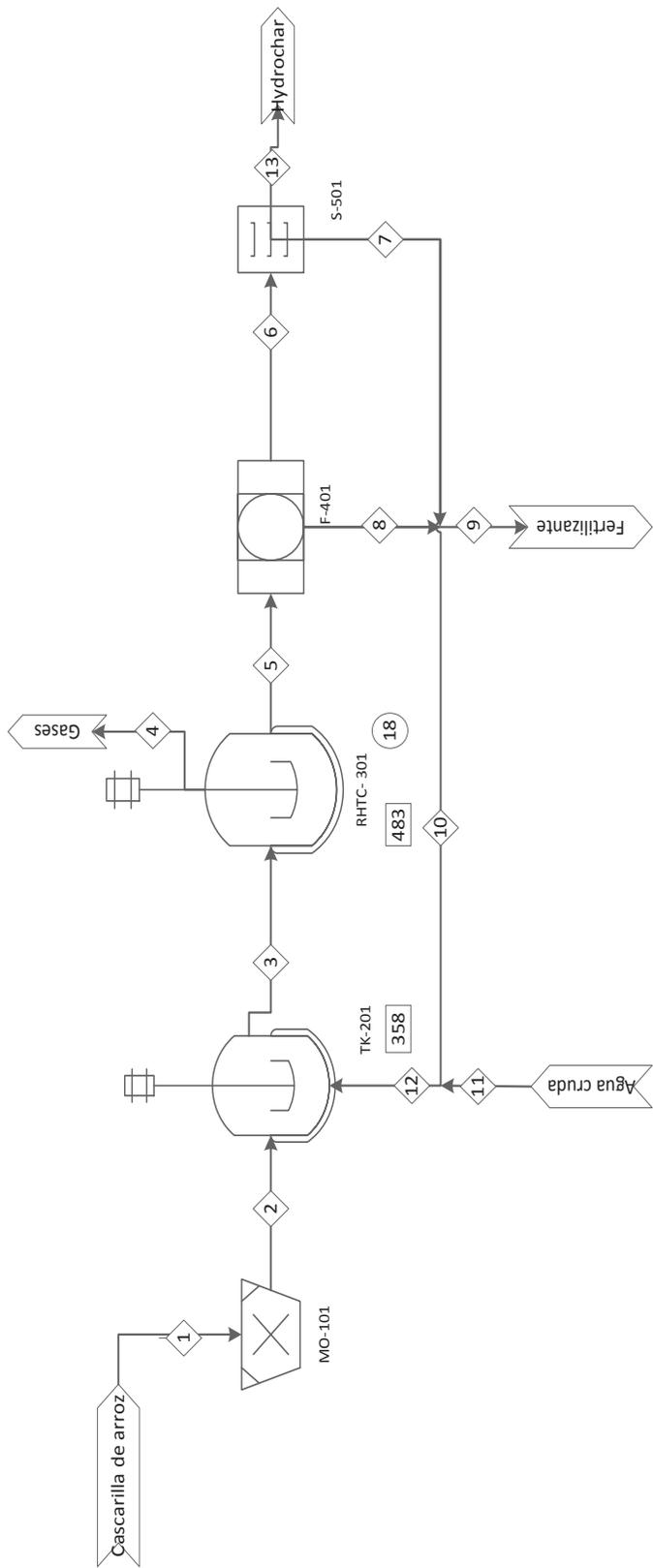
Operación Unitaria	HORAS									Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Trituración		■		■		■		■		2
Mezclado		■		■	■	■	■	■		4
Reacción	■	■	■	■	■	■	■	■	■	8
Filtrado			■		■		■		■	2
Secado			■		■		■		■	2

Figura 3.27. Diagrama de Gantt del proceso para la obtención del *hydrochar*

De acuerdo a la Figura 3.27, se identifican 4 colores es decir existen 4 turnos durante un día, los horas fueron establecidas de acuerdo a los catálogos de los equipos, sin embargo a pesar de ser un proceso batch se logró optimizar los tiempos para cubrir la capacidad de procesamiento, que en este caso es de 4 batch por día, además se logra observar que procesos como trituración y mezclado pueden realizarse por separad al proceso de reacción, porque la finalidad de este diagrama es optimizar tiempos durante a lo largo del día.

3.4.2.3 Diagrama de flujo del proceso de producción del *hydrochar* (PFD)

El diagrama de flujo PFD del sistema de obtención de *hydrochar* se observa en la Figura 3.28.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Numero de corriente	20	20	85	210	150	100	85	100	20	8	20	85	20
Temperatura(°C)	1	1	19	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Presión(atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cascarilla de arroz(kg)	375,00	375,00											
Agua cruda(kg)													
Pasta(entrada)(kg)			1250,00								388,75		
Gases(kg)				18,75									
Pasta(salida)(kg)					1231,25								
Agua recirculada(kg)							53,68	918,82		486,25		875,00	
Fertilizante(kg)									486,25				
Pasta seca(kg)						312,43							
Hydrochar(kg)													258,75

 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: Planta de producción de biocombustible sólido	
LÍNEA DE PRODUCCIÓN DEL HYDROCHAR	
ELABORADO POR: Ricardo Javier Cedeño C.	PÁGINAS: 1 de 1
FECHA: 15 de octubre del 2015	PFD

Figura 3.28. Diagrama de flujo del proceso de carbonización hidrotérmica para la obtención del *hydrochar*

En la Tabla 3.13 se detalla la nomenclatura de los equipos involucrados en el proceso de carbonización hidrotérmica de cascarilla de arroz para obtener el biocombustible sólido (*hydrochar*).

Tabla 3.13. Codificación de las operaciones unitarias en el PFD

Equipo	Código
Molino de cuchillas	MO-101
Tanque mezclador	TK-201
Reactor HTC	RHTC-301
Filtro prensa	F-401
Secador	S-501

3.4.2.4 Descripción del proceso

Se presenta la descripción del funcionamiento de la planta de obtención del *hydrochar* como biocombustible sólido. Los resultados que se obtuvieron experimentalmente sirvieron de base para establecer las condiciones de operación de los equipos principales.

En primer lugar el proceso comienza cuando la cascarilla de arroz se la recibe y almacena, a continuación se muele a un tamaño uniforme de 2,00 mm en un molino de cuchillas MO-101 para facilitar la alimentación y mejorar la carbonización.

El segundo paso consiste en la ingesta y el precalentamiento de la materia prima en un tanque de mezclado TK-201 mediante la combinación de cascarilla de arroz con agua caliente reciclada y agua cruda, con lo cual se obtiene un producto homogéneo a una temperatura de 85 °C.

El proceso de carbonización hidrotérmica se lleva a cabo en un reactor de alta presión RHTC-301 y la reacción se completa en un tiempo aproximado de 2 h, que es el tiempo que se demora en alcanzar las condiciones de operación y en despresurizarse.

La pasta se transfiere al reactor a las condiciones óptimas de reacción (210 °C y 21 bar). En el reactor las reacciones son facilitadas por un mecanismo de agitación mecánica. Una vez que la conversión se ha completado, el reactor se despresuriza a las condiciones atmosféricas, se enfría, y se deshidrata mecánicamente, la pasta en forma de *hydrochar* es drenada desde el reactor por gravedad y trasladado por una bomba a un tanque para ser filtrada en un filtro prensa F-401 y se separa del agua recirculada, donde la energía del proceso puede ser almacenada para nuevamente ser llevada al tanque de mezcla para el precalentamiento.

La salida del biocombustible sólido junto con el agua de proceso está en la parte inferior y los gases son liberados por la parte superior del reactor. La compresión mecánica se aplica con el fin de eliminar el 50 % del agua de la pasta de carbón enfriada. Esta parte del proceso produce una torta de carbón.

Para eliminar los residuos de agua presentes en el *hydrochar*, se realiza la etapa de secado en un secador S-501 utilizando el calor residual del proceso HTC hasta que el contenido de humedad sea de 8 % y producir un carbón biológico pulverizado denominado *hydrochar*.

El agua separada se reutiliza en el proceso de producción y la otra parte que contiene material inorgánico (principalmente Na, K, Cl y parte de S) se utiliza como fertilizante.

Como etapas adicionales se considera la densificación sobre las necesidades de los clientes en la forma solicitada y sus dimensiones ya sea en gránulos, pellets o briquetas pero debido a que el alcance del proyecto es solo la obtención del *hydrochar* se omite esta etapa en el diagrama de flujo.

Los pellets son extruídos y formados en un troquel especial con alta presión, con una mínima cantidad de vapor de agua y temperatura aproximada de 140 °C.

La lignina liberada juega un papel como adhesivo para unir el material de los pellets.

Los pellets calientes se los enfria con el fin de aumentar la durabilidad de los mismos, así como la disminución de formación de polvo durante el transporte y la manipulación. Finalmente a los pellets de *hydrochar* se los almacena en sacos de la misma manera que el carbón fósil.

3.4.3 BALANCE DE ENERGÍA

El balance de energía se realizó con base a la potencia de los equipos definidos en catálogos y los tiempos de operación determinados del diagrama de Gantt de la Figura 3.27, los resultados de la energía consumida se detallan en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Balance de Energía en la obtención del *hydrochar*

Equipo	N.	Potencia (kWh)	Tiempo de operación (h/día)	Tiempo de operación (h/mes)	Energía consumida (kWh/mes)
Trituradora de cuchillas	1	3,0	2	44	132
Mezclador	1	5,5	4	88	484
Reactor	1	15,0	8	176	2 640
Filtro prensa	1	1,50	2	44	66
Secador	1	3,0	2	88	132
				Total	3 454

3.4.4 DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES PARA LA PLANTA PILOTO

3.4.4.1 Resultados del diseño del reactor para la carbonización hidrotérmica a escala piloto

El diseño del reactor se realizó considerando las condiciones de optimización obtenidas según los datos experimentales de la Tabla 3.7.

El acero inoxidable AISI 304 se utilizará como material de construcción debido a que al utilizar agua subcrítica, esta se comporta como una solución ácida y es muy corrosiva.

El tipo de reactor seleccionado es un batch o discontinuo; ya que, la cascarilla de arroz y el agua son cargados en el reactor y requieren 10 min de contacto para producir el *hydrochar*, pero además se requiere que el reactor alcance las condiciones de operación y que se despresurice para poder obtener el *hydrochar*, por lo que se consideró un tiempo total de 2 horas, una vez finalizado dicho periodo, se descarga el contenido.

- **Cuerpo, tapa y fondo**

El volumen ocupado por la materia prima es de 1,57 m³ que resulta de la adición del volumen de la cascarilla de arroz y del agua considerando su distinta densidad, el cálculo de este volumen se presenta en el Anexo VIII-a.

Sin embargo, el volumen nominal resultó ser de 1,88 m³ y se lo obtuvo al considerar un 20 % mayor que el volumen de carga o alimentación debida a la holgura ocupada y este volumen involucra el volumen del cilindro y el volumen del fondo del reactor (API 2350, 2005, p. 18).

Para la determinación de las dimensiones del reactor, en primer lugar se consideró una relación altura-diámetro de 1,5 con la que se calculó un diámetro de 1,17 m y una altura de 1,71 m.

Sin embargo se recalculó la altura y se estableció una relación altura-diámetro de 1,3:1 por considerar que el volumen nominal se incluye el volumen de los cascos, cuyo volumen de fondo es de 0,19 m³. Dicha relación es acorde a las relaciones típicas para tanques y reactores expuestas por Ahmed y Rahman (2012), que oscila entre 1,0 y 2,0 (p. 850).

En el anexo AVIII-a se presenta la descripción detallada del diseño del reactor y sus accesorios.

En la Tabla 3.15 se muestran las dimensiones del reactor para la obtención del *hydrochar*.

Tabla 3.15. Dimensiones del reactor batch para la carbonización hidrotérmica

Parámetro	Valor
Altura reactor (m)	1,71
Diámetro interno del reactor (m)	1,17
Altura carga (m)	1,57

La tapa y el fondo del reactor es el de cabezal elipsoidal 2:1, debido a que es el más económico a presiones por encima de 15 bar y es imprescindible que el fondo del reactor presente una forma curva a fin de evitar acumulación el material (Sinnott y Towler, 2012, p. 1 007).

La presión de diseño resultó de la suma de la presión hidrostática y la presión de operación y corresponde a 21,13 bar, sin embargo en este valor se considera un 10 % por encima de la presión normal de trabajo, el cálculo se presenta en la Anexo VIII-a.

La medida de 32 mm se determinó del Anexo VIII-a como espesor nominal de todo el equipo; en este valor también se incluye el valor de corrosión permisible y el espesor calculado, en la Tabla 3.16 se presentan estos valores para el reactor batch.

Tabla 3.16. Espesor calculado, por corrosión y nominal del reactor

Parámetro	Valor
Espesor calculado (mm)	17,00
Espesor por corrosión (mm)	15,00
Velocidad de corrosión (mm/año)	1,50
Espesor nominal (mm)	32,00

De esta manera se aproxima el valor del espesor del reactor batch de 1-1/2 in.

- **Sistema de agitación y calentamiento**

El proceso de carbonización hidrotérmica requiere agitación, por tal razón para cumplir con dicha operación se seleccionó un impulsor que proporcione un movimiento radial y tangencial.

La velocidad de rotación con las dimensiones antes señaladas permiten mayor contacto de la cascarilla de arroz y el agua, favoreciendo la homogenización de la pasta y una correcta carbonización.

En la Tabla 3.17 se especifican las características y dimensiones del agitador diseñado.

Tabla 3.17. Características y dimensiones del agitador

Parámetro	Valor
Tipo	Turbina de disco
Número de palas	6
Diámetro (cm)	39,00
Ubicación respecto al cilindro (cm)	52,00
Diámetro del disco (cm)	26,00
Longitud de la pala (cm)	9,75
Altura de la pala (cm)	7,80

3.4.4.2 Resultados del diseño del tanque mezclador

El diseño del tanque mezclador se realiza siguiendo el mismo procedimiento que para el diseño del reactor batch, la diferencia radica en el tipo de cabezal y la presión de diseño.

El tipo de cierre para el tanque mezclador es el ASME bridada y alabeada, ya que su presión máxima de trabajo es de 15 bar y a esta presión su costo es menor respecto a las otras clases de cabezas (Sinnott, 2005, p. 817).

Con el valor del diámetro calculado que corresponde a 46 in al igual que en el reactor batch se calculó el volumen del cilindro de $1,76 \text{ m}^3$, de acuerdo al Anexo VIII-b y a este volumen su altura es de 1,64 m.

Con una relación de 1:4 se definieron como adecuadas las dimensiones de 1,64 m de altura y 1,17 m de diámetro interno para el tanque.

- **Presión de diseño**

La presión total en el interior del tanque corresponde a la suma de la presión hidrostática más la presión de vapor y da como resultado 10,47 psi. Sin embargo, al comparar la presión de diseño y 30 psi, el mayor valor es el de 30 psi por lo que se aceptó este valor como la presión de diseño, los presentes cálculos se encuentra en el Anexo VIII-b.

- **Espesor del fondo y tapa**

La medida de 19,1 mm se determinó del Anexo VIII-b como espesor nominal de todo el equipo; en este valor también se incluye el valor de corrosión permisible y el espesor calculado, en la Tabla 3.18 se presentan los valores para el tanque mezclador.

Tabla 3.18. Dimensiones de la cabeza estándar para un diámetro de 46 in

Componentes	Cantidad
Diámetro (in)	46,00
Espesor (in)	$\frac{3}{4}$
Radio de curvatura (in)	2,80
Profundidad (in)	8,32

(Megyesy E., 2008, p. 325)

De esta manera se define el espesor del equipo en 3/4 in.

- **Agitador**

El proceso de mezclado requiere de agitación continua para una correcta homogenización de la pasta, por tal razón para cumplir con dicha operación se seleccionó un impulsor que proporcione un movimiento radial y tangencial.

En la Tabla 3.19 se especifican las características y dimensiones del agitador diseñado de acuerdo a los cálculos del Anexo VIII-b.

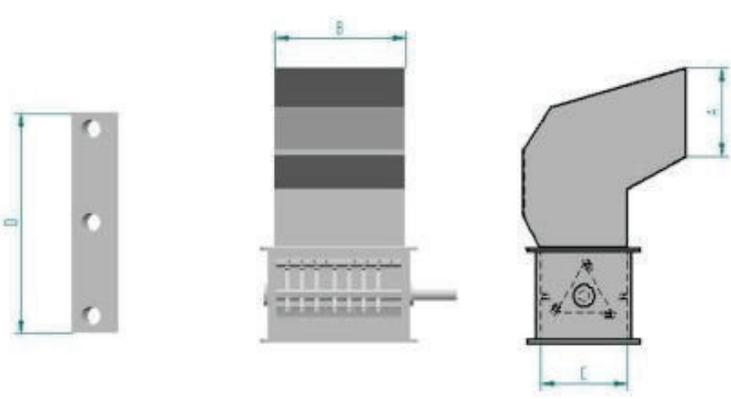
Tabla 3.19. Características y dimensiones del agitador

Parámetro	Valor
Tipo	Turbina de disco
Número de palas	6
Diámetro (cm)	39,00
Ubicación respecto al cilindro (cm)	55,00
Diámetro del disco (cm)	26,00
Longitud de la pala (cm)	9,75
Altura de la pala (cm)	7,80

3.4.4.3 Resultados del diseño del molino de cuchillas

El diseño de un molino de cuchillas no es el objeto de estudio únicamente se selecciona por catálogo, en la Tabla 3.20 se detallan sus especificaciones.

Tabla 3.20. Especificaciones técnicas de la trituradora de cuchillas M-101

MOLINO DE CUCHILLAS	
Identificación:	
Fabricante: Veyco	N° Requerido: 1
Equipo: Molino de cuchillas	Fecha: 2015-08-18
Función: Molienda de la cascarilla de arroz para la formulación de la pasta	
Operación: Batch	
Datos de diseño:	
Potencia eléctrica(kW)	3
Camara de molineda B*C(mm)	600*400
Largo de cuchillas D(mm)	600
Tolva de alimentación B*A(mm)	600*400
Numero de cuchillas	Rotativas:3, Fijas:2
Producción kg/h	400
Peso aproximado kg	1000
	
Material: Acero inoxidable 304	
Descripción:	
<p>Cámara de molienda construida con placas de acero rectificadas y de gran espesor con diseño de fácil acceso que permite una rápida limpieza. Ocupan poco espacio y tienen una gran capacidad de molienda.</p> <p>Cuchillas de doble vida intercambiables con filo en ambos lados que ahorran costos y tiempo.</p> <p>Molino es utilizado especialmente para un tamaño final debajo de 2mm.</p> <p>Fragmentación de las partículas de tamaños superiores a 1 pulgada. Mediante movimiento oscilatorio y la presión de la placa de trituración, misma que está colocada de manera diagonal.</p>	

3.4.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE PREFACTIBILIDAD ECONÓMICA DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN

En el análisis de prefactibilidad económica se utilizó criterios financieros, tales como el cálculo de los costos fijos y variables de operación, luego de lo cual se construyó el flujo de caja para lo cual se utilizaron los parámetros de la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Parámetros del proyecto de inversión de la planta de producción de *hydrochar*

Nombre del Parámetro	Unidad	Valor del Parámetro
Aportación de socios	USD	50 000,00
Aporte Patronal al IESS	% de valor sueldo o salario	11,15
Duración de capital de operación	Meses	12
Impuesto a la renta sobre utilidades	%	15,00
Depreciación de los equipos	% de costos de los equipos	2,00
Mantenimiento de equipos	% valor de maquinaria y equipo	2,00
Amortización de maquinaria y equipo	Años	10
Amortización de instalaciones	Años	10

Una de las consideraciones de los parámetros del proyecto es que se iniciará con un capital de 50 000,00 USD financiado por los socios, con respecto al aporte patronal al IESS debe cumplir con el Código de trabajo. La duración del capital de operación se calcula para 12 meses con el fin de agilizar el arranque del proyecto. Los parámetros de mantenimiento de la maquinaria, equipos y reparación de maquinarias son fijados por el Ministerio de Finanzas del Ecuador, con respecto al mantenimiento de equipos se estima un 2 % del valor de maquinaria y equipos ya que el mantenimiento preventivo debe darse desde el primer día de operación.

3.4.5.1 Costo de inversión para la planta de biocombustible sólido

Se detalla el costo de inversión para la implementación de la planta de *hydrochar*, los mismos que son determinados por los costos fijos y variables.

Los costos fijos se determinan con el costo anual por sueldos de la mano de obra directa e indirecta de la planta y se encuentran detallados en la Tabla 3.22.

Tabla 3.22. Sueldos de mano de obra directa e indirecta de la planta de *hydrochar*

Puesto de trabajo	N.	Sueldo (USD)	Total anual (USD)
Jefe de producción	1	692,90	8 308,80
Operarios	1	559,59	6 715,04
Total			15 023,84

En relación con la mano de obra directa, se consideró un operario y un jefe de producción por un turno de 8 horas cada uno, el salario del personal se establece a partir del salario básico unificado de 354,00 USD, reportado por el Ministerio de Relaciones Laborales, en el sueldo se incluyen el decimo tercero, decimo cuarto, fondos de reserva y bonificaciones.

El costo de los equipos principales y el dividendo de amortización de la planta se detallan en la Tabla 3.23 y son establecidos por catálogos.

Tabla 3.23. Costos de los equipos principales de la planta de producción del *hydrochar*

Equipo	Unidad Productiva	Valor unitario (USD)	Factor de instalación	Valor total (USD)	Dividendo de amortización (USD)
Molino de Cuchillas	1	3 100,00	1,4	4 340,00	434,00
Mezclador	1	20 430,00	1,3	26 559,00	2 655,90
Reactor	1	30 321,00	1,2	36 385,20	3 638,52
Filtro prensa	1	300,00	1,2	360,00	36,00
Secador	1	4 956,00	1,4	6 938,40	693,84
Total				74 582,60	

El equipo que presenta el mayor costo es el reactor batch de alta presión debido a que este equipo es hecho según especificaciones más detalladas y con requerimiento de condiciones de operación. El precio del reactor se estimó con base al costo de construcción y el requerimiento de ingeniería.

El costo total de los equipos se determinó mediante factores de instalación de acuerdo a la dificultad de instalación de los equipos con el fin de determinar los costos directos e indirectos (Peters y Timmerhaus, 1991, p. 182).

En la Tabla 3.24 se presentan todos los parámetros complementarios considerados para determinar los costos fijos de producción anuales para la evaluación económica, estos valores fueron determinados con los parámetros de la Tabla 3.20 y los resultados de las Tablas 3.21 y 3.22.

Tabla 3.24. Costos fijos de producción anual

Detalle	Valor anual (USD)
Mano de obra	15 023,84
Depreciación de los equipos	17 899,82
Mantenimiento de equipos	17 899,82
Mantenimiento de instalaciones	1 200,00
Reparación de maquinaria	3 600,00
Seguros	12 000,00
Total	67 623,48

En la Tabla 3.25 se presentan los costos variables al considerar los costos de las materias primas, insumos y servicios industriales.

Tabla 3.25. Costos de materia prima, insumos y servicios

Detalle	Unidad	Costo unitario	Costo mensual	Costo anual
Materias primas				
Cascarilla de arroz	Kg	0,00	0,00	0,00
Agua	m ³	0,72	246,31	2 955,74
Insumos				
Sacos	Unidades	0,20	48,00	576,00
Servicios				
Agua potable	m ³	0,72	72,00	864,00
Electricidad	kW-h	0,08	286,88	3 442,56
TOTAL				7 838,00

El costo variable más representativo es el de electricidad, además se puede observar en la Tabla 3.25, que el costo de cascarilla de arroz es nulo porque se obtiene como residuo del proceso de obtención de arroz.

El monto de la inversión total incluye la adquisición y montaje de los equipos necesarios para el correcto desarrollo de la producción, además de inversión en infraestructura y obra civil, arriendo o compra de terrenos, capital de trabajo y gastos relacionados con la puesta en marcha.

En la Tabla 3.26 se muestra el total de inversión que resulta de la suma de los valores de maquinaria y equipos, obra civil y el capital de operación

Tabla 3.26. Monto de la inversión total para la planta de producción de *hydrochar*

Total de inversión		
Denominación	Valor (USD)	%
Maquinaria y equipos	74 582,60	46,20
Obra civil	4 000,00	2,50
Capital de operación	83 007,97	51,40
Total	161 590,57	100,00

La planta piloto de *hydrochar* no requiere de un área extensa y más bien es complementaria al proceso de obtención de arroz en una piladora de arroz, razón por la cual se estima que el área de producción y de bodegas equivale a 4 000,00 USD por año y representa un 2,50 % del monto total de inversión lo cual es ventajoso para el proyecto. Sin embargo, los valores de maquinaria y equipos, y el capital de operación poseen un alto porcentaje de inversión.

3.4.5.2 Ingresos

Los ingresos por ventas se detallan en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27. Monto de ingresos por ventas de los productos de la carbonización hidrotérmica

Producto	Precio unitario (USD/t)	Unidades producidas (t/mes)	Ingreso anual (USD)
<i>Hydrochar</i>	400,00	25	120 000,00
Fertilizante	200,00	35	96 000,00
Total			216 000,00

Del proceso de carbonización hidrotérmica se obtiene un producto principal como el biocombustible sólido pero además se obtiene un subproducto como el fertilizante del agua de proceso.

En la Tabla 3.27 se observa que los ingresos por ventas superan a los costos de producción y esto demuestra que es un proyecto económicamente rentable y viable.

Si se considera que el precio de venta del *hydrochar* dentro de los mercados internacionales se encuentra entre 400,00 y 500,00 USD/t, por lo tanto se considerará como precio de venta a nivel nacional de 400 USD y este costo es comparable con el valor del actual del diésel (Mohan, Sarswat, Ok y Pittman, 2014, p. 199). Sin embargo, cerca del 44,00 % corresponde a un ingreso por el fertilizante como subproducto (Delgado et al., 2015, p.16).

Los indicadores financieros de análisis que permiten observar el comportamiento y desarrollo interno del proyecto son la Tasa Interna de Retorno (TIR) , el Valor Actual Neto (VAN) y la Relación Costo/Beneficio (C/B), cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Resultados de los índices financieros

Índices Financieros	Valor
TIR (%)	9,00
VAN (USD)	6 197,83
C/B	1,18

En el flujo de caja, se obtiene un VAN de 6 197,83 USD y una tasa interna de retorno del orden de un 9,00 %. El dividendo del financiamiento tiene una tasa constante de 11 159,06 USD durante 4 años.

El TIR del proyecto es menor que el interés entregado por los bancos, sin embargo solo se lo establece hasta el cuarto año, que es el tiempo en el que se recuperará la inversión.

El valor del VAN en términos económicos implica que la inversión llevada a cabo para la ejecución del proyecto es recuperada mientras el interés bancario no supere este valor, además el proyecto se torna viable y el porcentaje de rentabilidad que obtendrán los inversionistas como premio a la decisión de invertir en esta alternativa.

La relación beneficio costo corresponde a 1,2, lo que convierte en un proyecto aconsejable e indica que los beneficios superan a los costos, por consiguiente el proyecto debe ser considerado.

De acuerdo a las tablas anteriores se presenta el flujo de caja en la Tabla 3.29 donde se muestra el estado de pérdidas y ganancias del proyecto para la implementación de la planta para un plazo de 4 años.

Del flujo de caja se observa que a partir del tercer año se obtienen ingresos y a partir de ese año van incrementado, eso es debido a que los ingresos superan los egresos a largo plazo.

Tabla 3.29. Flujo de caja para la planta de biocombustible sólido hasta el año 4

Designación	Año 0 (USD)	Año 1(USD)	Año 2(USD)	Año 3(USD)	Año 4(USD)
Inversión total	-161 590,57				
Aportación de socios	50 000,00				
Ventas		216 000,00	216 000,00	216 000,00	216 000,00
(-) Costo de operación		83 007,97	83 007,97	83 007,97	83 007,97
Flujo bruto		132 992,03	132 992,03	132 992,03	132 992,03
Dividendo de financiamiento	111 590,57	11 159,06	11 159,06	11 159,06	11 159,06
Flujo antes de impuestos		121 832,97	121 832,97	121 832,97	121 832,97
(-) Impuesto a la renta		18 274,95	18 274,95	18 274,95	18 274,95
Flujo después de los impuestos		103 558,03	103 558,03	103 558,03	103 558,03
(-) utilidades		15 533,70	15 533,70	15 533,70	15 533,70
Flujo después de utilidades		88 024,32	88 024,32	88 024,32	88 024,32
Flujo Acumulativo	-161 590,57	-73 566,25	14 458,07	102 482,39	190 506,72

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- De acuerdo al análisis aproximado, la cascarilla de arroz posee un bajo contenido de humedad, alto contenido de material volátil y un bajo contenido de carbono fijo, lo que producirá una mala eficiencia de combustión y altas emisiones nocivas cuando se quemen directamente y requiere un pretratamiento para una correcta disposición como combustible.
- La celulosa de la cascarilla de arroz comprende un 37,39 % siendo el componente con mayor porcentaje en el análisis de fibra, pero a su vez es el componente menos reactivo en el proceso de carbonización hidrotérmica debido a que se descompone a altas temperaturas.
- Del análisis granulométrico se obtuvo como resultado un d80 correspondiente a 0,84 mm de diámetro de partícula.
- Con base al análisis del diseño factorial 3^2 , se determinó que tanto la temperatura como el tiempo de residencia afectan en el rendimiento, poder calórico y eficiencia energética, pero la temperatura es la variable cuyo efecto es mayor.
- Se determinó que al aplicar el tratamiento T5 (220 °C y 20 min) se puede obtener una mejor eficiencia energética aproximadamente fue de 90,44 %.
- Del diseño experimental se obtuvo que el rendimiento del proceso disminuye, mientras que el poder calórico aumenta y para la eficiencia energética los valores óptimos fueron 210 °C y 10 min y es así que a esas condiciones existe un equilibrio entre el rendimiento y el poder calórico, el rendimiento fue de 69,00 % mientras que el poder calórico en 20,42 MJ/kg y como productos de carbonización hidrotérmica se obtuvo el *hydrochar* y el agua de proceso.

- Las propiedades del análisis inmediato de la cascarilla de arroz al compararla con las del *hydrochar* mejoraron y con ello la calidad del biocombustible y se evidencia con la disminución de contenido de humedad, el mayor contenido de carbono fijo y el aumento del poder calórico en 33 % y la disminución en la cantidad de ceniza.
- En la densificación se seleccionó el tratamiento de 100 kgf/cm², con una tasa de compresión de 5 kgf/cm²/min y una temperatura de 140 °C, ya que a estas condiciones se obtuvo el mejor producto final.
- Las propiedades mecánicas del *hydrochar* resultaron mejor que la cascarilla de arroz, y los resultados son los siguientes: alta densidad: 1,32 g/cm³, hidrofobicidad o resistencia en agua: 15,20 %, resistencia a la compresión: 33,38 Mpa, durabilidad y resistencia al impacto: 99,50 % y 100,00 % respectivamente.
- La presión de diseño del reactor es de 21,13 bar, el tipo de tapa es elíptico y posee 32 mm de espesor nominal, como material de construcción del reactor se escogió acero inoxidable AISI 304, con una relación de carga de 1,3 y con las dimensiones 1,71 y 1,17 m alto y diámetro respectivamente.
- Para el tanque mezclador, el cabezal seleccionado es ASME bridada y alabeada con una relación de 1:4 y dimensiones de 1,64 m de altura y 1,17 m de diámetro interno, siendo 30 psi la presión de diseño y un espesor de 19,10 mm.
- El costo de inversión neta para la implementación de una planta piloto de biocombustible sólido es de 161 590,57 USD para el primer año y los ingresos por venta de *hydrochar* y el fertilizante se estiman en 216 000,00 USD.
- El proyecto tiene un VAN de 6 197,83 USD, una TIR de 9,00 % y relación costo beneficio de 1,17.

4.2 RECOMENDACIONES

- Realizar una comparación entre el proceso HTC y la torrefacción en seco y así identificar el proceso más económicamente viable.
- Realizar un estudio con varios tipos de biomasa para así identificar la mejor tipología de biomasa en el proceso HTC.
- Realizar un estudio con mayor profundidad para determinar el efecto de las condiciones de operación como: relación de carga, el uso catalizador sobre la eficiencia energética del proceso y propiedades del *hydrochar*.
- Evaluar presiones de fabricación en la peletización más bajas a las utilizadas en este estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmed, J. y Rahman, M. (2012). Handbook of Food Process Design. Reino Unido, Oxford: Blackwell Publishing Ltd.
2. Anyanwu, C.N., Mbajiorgu, C.C., Oparaku, O.U., Odigboh, E.U. y Emmanuel, U.N. (2012). A design algorithm for batch stirred tank transesterification reactors. *Energy Conversion and Management*, 62(2012), 40-46. doi: 10.1016/j.enconman.2012.03.027.
3. API 2350. (2005). Overill Protection for Storage Tanks in Petroleum Facilitis. Recuperado de <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/api.2350.2005.pdf> (Enero, 2015).
4. ASAE. S269.4. (1991). Cubes, Pellets and Crumbles-Definitions and Methods for Determining Density, Durability and Moisture Content. *American Society of Agricultural Engineers* (ASAE). St. Joseph, MI/USA.
5. ASTM D3173-11. (2011). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. *ASTM Book of Standards*, 11(6). Recuperado de <http://enterprise.astm.org.bvirtual.epn.edu.ec/SUBSCRIPTION/NewValidateSubscription.cgi?D3173-RED-HTML.htm> (Noviembre, 2014).
6. ASTM D 3174-12. (2011). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. *ASTM Book of Standards*. Recuperado de <http://enterprise.astm.org.bvirtual.epn.edu.ec/SUBSCRIPTION/NewValidateSubscription.cgi?D3174-HTML> (Noviembre, 2014).
7. ASTM D3175-11. (2012). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. *ASTM Book of Standards*. Recuperado de

<http://enterprise.astm.org.bvirtual.epn.edu.ec/SUBSCRIPTION/NewValidateSubscription.cgi?D3175-HTML> (Noviembre, 2014).

8. ASTM D 2015-77. (2004). Standard Test Method for Gross Calorific Value of Solid Fuel by the Adiabatic Bomb. *ASTM Book of Standards*. Recuperado de http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/filtrexx40.cgi?REDLINE_PAGES/E711.htm (Noviembre, 2014).
9. ASTM D440-86. (2012). Standard Test Method of Drop Shatter Test for Coal. *ASTM Book of Standards*. Recuperado de www.astm.org (Noviembre, 2014).
10. ASTM D441-86. (2012). Standard Test Method of Tumbler Test for Coal. *ASTM Book of Standards*. Recuperado de www.astm.org (Noviembre, 2014).
11. ASTM C39-96. (2014) Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. *ASTM Book of Standards*. Recuperado de www.astm.org (Noviembre, 2014).
12. AVA CO2 Schweiz AG. (2014). AVA-CO2. Recuperado de <http://www.ava-co2.com/web/pages/en/home.php> (Marzo, 2015).
13. Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R., Chappell, M. A. y Bae, S. (2011). Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology*, 45(13), 5696-5703.
14. Bergman, P. (2005). Combined torrefaction and pelletisation. *The TOP process*.
15. Bonten, L. T. C. y Wösten, J. H. M. (2012). Nutrient flows in small-scale bio-energy use in developing countries. *Alterra-rapport-Wageningen University and Research Centre*, (2304).

16. British Standard EN 772-21. (2011). Determination of water absorption of clay and calcium silicate masonry units by cold water absorption. *British Standards Institution*. Recuperado de <http://www.bsi-global.com> (Noviembre 2014).
17. Chao-Lung, H., Le Anh-Tuan, B. y Chun-Tsun, C. (2011). Effect of rice husk ash on the strength and durability characteristics of concrete. *Construction and Building Materials*, 25(9), 3768-3772.
18. Chen, L. y Xing, L. y Han, L. (2009). Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2689-2695. doi:10.1016/j.rser.2009.06.025.
19. Delgado, P., Heilmann, S., Hillmyer, M., Kessy, M., von Keitz, M., Molde, J. y Valentas, K. (2015). Recovering valuable biobased products from thin stillage (CDS) in corn ethanol plants.
20. Díaz, A. (2005). Finanzas corporativas en la práctica. Recuperado de https://books.google.com.ec/books?id=kLbHgcDyv0IC&dq=D%C3%A1z+tir+y+van&hl=es&source=gbs_navlinks_s (Febrero, 2015).
21. Duku, M. H., Gu, S. y Hagan, E. B. (2011). Biochar production potential in Ghana-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3539-3551.
22. Echeverría Cruz, M. A. y López Mena, O. A. (2010). *Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termoeléctrica* (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

23. Erlach, B., Harder, B. y Tsatsaronis, G. (2012). Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. *Energy*, 45(1), 329-338.
24. Funke, A. y Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*,(4), 160-177.
25. Giaccio, G., Zerbino, R., Tobes, J. M., López, A., Isaia, G. C. y Rodríguez de Sensale, G. (2006). Aprovechamiento de la ceniza de cáscara de arroz para la elaboración de hormigones. *Ciencia y Tecnología del Hormigón*, 13.
26. Hashaikeh, R., Fang, Z., Butler, I., Hawari, J. y Kozinski, J. (2007). Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, 86(10), 1614-1622.
27. Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B. y Felix, L. (2013). Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3(2), 113-126.
28. Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S., Antonietti, M. y Titirici, M. (2010). Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, 22(7), 813-828.
29. Hu, B., Yu, S. H., Wang, K., Liu, L. y Xu, X. W. (2008). Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, (40), 5414-5423.
30. Kalderis, D., Hawthorne, S. B., Clifford, A. A. y Gidarakos, E. (2008). Interaction of soil, water and TNT during degradation of TNT on contaminated soil using subcritical water. *Journal of hazardous materials*, 159(2), 329-334.

31. Kalderis, D., Kotti, M., Méndez, A. y Gascó, G. (2014). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*, 5(1), 477-483.
32. Kalinichev, A. y Churakov, S. (1999). Size and topology of molecular clusters in supercritical water: a molecular dynamics simulation. *Chemical physics letters*, 302(5), 411-417.
33. Kaliyan, N. y Morey, R. V. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 337-359.
34. Kambo, H. S. (2014). *Energy densification of lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization and torrefaction* (disertación doctoral). University of Guelph, Ontario, Canada.
35. Kambo, H. S. y Dutta, A. (2014). Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Applied Energy*, 135, 182-191.
36. Kritzer, P. y Dinjus, E. (2001). An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, 83(3), 207-214.
37. Kumar, A., Mohanta, K., Kumar, D. y Parkash, O. (2012). Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review. *IJETAE*, 2(10), 86-90.
38. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y. y Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106.

39. Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R. y Berge, N. D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource technology*, 138, 180-190.
40. Liu, Z., Quek, A. y Balasubramanian, R. (2014). Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. *Applied Energy*, 113, 1315-1322.
41. Lynam, J. G., Reza, M. T., Vasquez, V. R. y Coronella, C. J. (2012). Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 99, 271-273.
42. Lynam, J. G., Reza, M. T., Yan, W., Vásquez, V. R. y Coronella, C. J. (2014). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5(2), 173-181.
43. MAGAP. (2012). Ministerio de agricultura, ganadería, acuacultura y pesca, *Panorama de la cadena del arroz*. Recuperado de <http://www.agricultura.gob.ec> (Marzo ,2015).
44. McCabe, W., Smith, J. y Harriott. P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química* (7ma. ed.). México, México: McGraw Hill.
45. Megyesy E. (2008). *Pressure Vessel Handbook* (14va. ed.). Estados Unidos; PV Publishing Inc.
46. MEER: Ministerio de Electricidad y Energía Renovable (2012). II Encuentro Técnico Regional del Observatorio de Energías Renovables de América Latina y el caribe. Recuperado de [http// www.energia.gob.ec](http://www.energia.gob.ec) (Junio, 2015).

47. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S. y Pittman, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology*, 160, 191-202.
48. Muazu, R. I. y Stegemann, J. A. (2015). Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. *Fuel Processing Technology*, 133, 137-145.
49. Pavlovič, I., Knez, Z. e. y 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.
50. Peters, M. y Timmerhaus, K. (1991). *Plant Desing and Economics for Chemical Engineers (4ta.ed.)*. Singapur, Singapur: McGraw-Hill, Inc.
51. Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J. y Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32-65.
52. Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J. y Fettig, J. (2009). *Hydrothermal carbonization of organic waste*. Paper presented at the Proc., Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy.
53. Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G. y Mumme, J. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Applied Bioenergy*, 1(1).
54. Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H. y Coronella, C. J. (2013). Hydrothermal carbonization: fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 49, 86-94.

55. Reza, M. T., Lynam, J. G., Vasquez, V. R. y Coronella, C. J. (2012). Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(2), 225-234.
56. Robbiani, Z. (2013). *Hydrothermal carbonization of biowaste/fecal sludge* (Doctoral dissertation). Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Switzerland.
57. Román, S., Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Ledesma, B. y González, J. F. (2012). Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology*, 103(0), 78-83. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.009>.
58. Rozainee, M., Ngo, S., Salema, A. A., Tan, K., Ariffin, M. y Zainura, Z. (2008). Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. *Bioresource technology*, 99(4), 703-713.
59. Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J. y Vakkilainen, E. (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
60. Sevilla, M., Falco, C., Titirici, M. y Fuertes, A. B. (2012). High-performance CO₂ sorbents from algae. *RSC Advances*, 2(33), 12792-12797.
61. Singh, R y Heldman, D. (2009). *Introduction to Food Engineering* (4ta. ed.). Londres, Reino Unido: Academic Press.
62. Sinnott, R. (2005). *Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Chemical Engineering Design* (5ta. ed.), (Vol. 6) (pp. 400-989). Inglaterra: Elsevier.
63. Sinnott, R. K. y Towler, G. P. (2012). *Diseño en ingeniería química*. Reverté.

64. Stelte, W., Clemons, C., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Ahrenfeldt, J., Shang, L. y Henriksen, U. B. (2011). Pelletizing properties of torrefied spruce. *Biomass and Bioenergy*, 35(11), 4690-4698.
65. Thao, P. T. M., Kurisu, K. H. y Hanaki, K. (2011). Greenhouse gas emission mitigation potential of rice husks for An Giang province, Vietnam. *Biomass and bioenergy*, 35(8), 3656-3666.
66. Titirici, M. (2013). *Sustainable carbon materials from hydrothermal processes*. Wiley.
67. Titirici, M. y Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 103-116.
68. Titirici, M., Thomas, A. y Antonietti, M. (2007). Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? *New Journal of Chemistry*, 31(6), 787-789.
69. Titirici, M., Thomas, A., Yu, S.H., Müller, J.O. y Antonietti, M. (2007). A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, 19(17), 4205-4212.
70. Tremel, A., Stemann, J., Herrmann, M., Erlach, B. y Spliethoff, H. (2012). Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization. *Fuel*, 102, 396-403.
71. Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Wright, C. T., Hess, J. R. y Boardman, R. D. (2011). *A review on biomass torrefaction process and product properties*. Paper presented at the S-1041 Symposium on Thermochemical Conversion, Oklahoma State University, Stillwater.

72. UNEP, 2009. Converting Waste Agricultural Biomass into a Resource-Compendium of Technologies, Osaka/Shiga: UNEP DTIE-International Environmental Technology Centre (IETC).
73. Valverde, A., López, B. S. y Yanes, J. P. M. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*, 5(37), 255-260.
74. Xu, C., Cheng, L., Shen, P. y Liu, Y. (2007). Methanol and ethanol electrooxidation on pt and pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 9(5), 997-1001.
75. Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. y Vásquez, V. R. (2009). Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3), 435-440.
76. Yan, W., Hastings, J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. y Vásquez, V. R. (2010). Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass†. *Energy & Fuels*, 24(9), 4738-4742.

ANEXOS

ANEXO I

NORMAS PARA EL ANÁLISIS APROXIMADO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

ANEXO I-a

DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD, NORMA ASTM D 3173-11

MÉTODO

- Para la determinación de la humedad se calentaron los crisoles a las condiciones de la muestra a secar, luego se las llevó a un desecador durante 15 a 30 minutos, y se reportó su peso.
- Con la ayuda de una espátula se colocó aproximadamente 1 g de muestra en la cápsula y se registró nuevamente su peso.
- Las cápsulas fueron llevadas a la estufa a 105 °C durante 1 h, luego de lo cual se colocaron en un desecador para poder ser pesadas. Para el cálculo del porcentaje de humedad se realizaron tres repeticiones.

Se determinó la humedad mediante la Ecuación [AI-a.1].

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100 \quad \text{[AI-a.1]}$$

Donde:

H: Humedad, (%)

m: Masa del crisol, (g)

m_1 : Masa del crisol con la muestra antes del calentamiento, (g)

m_2 : Masa del crisol con la muestra después del calentamiento, (g)

ANEXO I-b

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CENIZAS, ASTM D 3174-12

MÉTODO

El procedimiento seguido para la determinación de cenizas fue el siguiente:

- Para la determinación del contenido de cenizas se calentaron tres crisoles en un horno a 575 °C, luego se le llevó a un desecador durante 20 minutos, y se reportó su peso.
- Con la ayuda de una espátula se colocó aproximadamente 1 g de muestra en las tres cápsulas y se registró nuevamente su peso.
- Las cápsulas fueron llevadas a un horno a 575 ° C durante 8 h, luego de lo cual se ubicaron en un desecador durante 30 min para posteriormente ser pesadas en una balanza analítica

Para el cálculo del porcentaje del contenido de ceniza se utilizó la Ecuación [AI-b.1]:

$$C = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100 \quad \text{[AI-b.1]}$$

Donde:

C: Cenizas, (%)

m: Masa del crisol, (g)

m_1 : Masa del crisol con la muestra antes del calentamiento, (g)

m_2 : Masa del crisol con la muestra después del calentamiento, (g)

ANEXO I-c

DETERMINACIÓN DE VOLÁTILES, NORMA ASTM D 3175-11

MÉTODO

El procedimiento para determinar el contenido de volátiles fue el siguiente:

- Para la determinación de los volátiles se calentaron los crisoles a 750 °C por 10 minutos en una mufla, luego fueron llevados a un desecador durante 1 hora, y se reportó su peso.
- Con la ayuda de una espátula se colocó aproximadamente 1 g de muestra en la cápsula y se registró nuevamente su peso.
- Las cápsulas fueron llevadas a la mufla a 950 °C durante 1 h, luego de lo cual se colocaron en un desecador para poder ser pesadas.

Para el cálculo del porcentaje del contenido de ceniza se utilizó la Ecuación [Al-c.1]:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100 \quad [\text{Al-c.1}]$$

Donde:

V: Volátiles, (%)

m: Masa del crisol, (g)

m_1 : Masa del crisol con la muestra antes del calentamiento, (g)

m_2 : Masa del crisol con la muestra después del calentamiento, (g)

ANEXO I-d

DETERMINACIÓN DEL CARBONO FIJO, POR DIFERENCIA

MÉTODO

El carbono fijo se obtuvo de la diferencia entre el porcentaje de las cantidades de humedad, cenizas, volátiles y el 100 % como se presentan en la Ecuación [AI-d.1].

$$CF = (100 - H - C - V) \times 100 \quad [AI-d.1]$$

Donde:

CF: Carbono Fijo, (%)

H: Humedad, (%)

C: Cenizas, (%)

V: Volátiles, (%)

ANEXO II

DETERMINACIÓN DEL PODER CALÓRICO, NORMA ASTM D 2015-77

MÉTODO

El análisis del poder calórico se evaluó empleando una bomba calorimétrica del Laboratorio de Termodinámica de la Facultad de Ingeniería Química y el procedimiento de manera resumida fue el siguiente:

- Primero se pesó aproximadamente un 1 g de cascarilla de arroz en forma de pastilla y se colocó mediante un cable de ignición dentro de un recipiente donde ocurre la reacción.
- En este recipiente se colocó también 5 mL de agua destilada, luego se cerró la cubierta de la bomba y se ingresó oxígeno al regular la presión a 15 bares del tanque de oxígeno durante 5min, para posteriormente ser colocado en una jarra con agua hasta que sobrepase el recipiente.
- La camisa adiabática fue equilibrada con la jarra que contiene el recipiente, hasta que alcanzó una temperatura cercana a 20 °C.
- Una vez alcanzada esta temperatura se procedió a la ignición, que se identificó con un aumento de temperatura, hasta que la temperatura permaneció constante y este valor fue reportado por un termómetro digital.
- Se registró este valor y se apagó el equipo, luego se retiró la muestra y posteriormente se pesó.
- Con estos datos se calculó el poder calórico en una tabla de Excel que contiene la fórmula empleada y en el que se realizó 3 repeticiones.

En la Tabla AII.1 se presenta un ejemplo de cálculo del poder calórico para la cascarilla pura.

Tabla AII.1. Cálculo del poder calórico utilizando una tabla de Excel

m (g)	Ti (°C)	Tf (°C)	m residuo (g)	qc (J/g)
1,11	19,60	21,30	0,2258	14 736,53
1,04	20,00	21,70	0,2034	15 467,00
0,97	21,10	22,70	0,2045	15 895,71
				15 366,41

ANEXO III

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FIBRA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

En la Figura AIII.1 se presentan los resultados del análisis de fibra de la cascarilla de arroz.

MO-LSAA-2201-03


INiAP

INSTITUTO NACIONAL AUTÓNOMO DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS
ESTACION EXPERIMENTAL SANTA CATALINA
DEPARTAMENTO DE NUTRICIÓN Y CALIDAD
LABORATORIO DE SERVICIO DE ANÁLISIS E INVESTIGACIÓN EN ALIMENTOS
Parameciana Sur Km. 1, Cologajá/Tts. 283991-5007154, Fax: 3007154
 Casilla postal 17-01-340


LSAUNCEESC

INFORME DE ENSAYO No: 15-0223

NOMBRE PETICIONARIO:	Sr. Ricardo Cedeño			INSTITUCION:	Escuela
DIRECCION:	Quito			ATENCIÓN:	Sr. Ricardo Cedeño
FECHA DE EMISION:	24/08/2015			FECHA DE RECEPCION:	31/07/2015
FECHA DE ANALISIS:	Del 3 al 21 de agosto de 2015			HORA DE RECEPCION:	12H10
				ANÁLISIS SOLICITADO	Van Soest

ANÁLISIS	HUMEDAD	F.D.N ^m	F.D.A. ^p	LIGNINA ⁿ	IDENTIFICACIÓN
METODO	MO-LSAA-01.01	MO-LSAA-02.01	MO-LSAA-02.02	MO-LSAA-02.03	
METODO REF:	U. FLORIDA 1970	U. FLORIDA 1970	U. FLORIDA 1970	U. FLORIDA 1970	
UNIDAD	%	%	%	%	
15-1278	10.31	84.58	75.10	17.13	Cascarilla de arroz

Los ensayos marcados con Ω se reportan en base seca.

OBSERVACIONES: Muestra entregada por el cliente

RESPONSABLES DEL INFORME


Dr. Amando Rubio
RESPONSABLE DE CALIDAD


LABORATORIO LSAIA
U. N. Q. C. P.
ET. EXP. SANTA CATALINA


Dr. Juan Samaniego, MSc.
RESPONSABLE TÉCNICO

Este documento no puede ser reproducido ni total ni parcialmente sin la aprobación escrita del laboratorio.

Los resultados arriba indicados solo están relacionados con el objeto de ensayo

NOTA DE DESCARGO: La información contenida en este informe de ensayo es de carácter confidencial, está dirigida únicamente al destinatario de la misma y solo podrá ser usada por este. Si el lector de este correo electrónico o fax no es el destinatario de mismo, se le notifica que cualquier copia o distribución de este se encuentra totalmente prohibida. Si usted ha recibido este informe de ensayo por error, por favor notifique inmediatamente al remitente por este mismo medio y elimine la información.

Figura AIII.1. Resultados del método de Van Soest de la cascarilla de arroz

CÁLCULO DEL ANÁLISIS DE FIBRA

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

- Para la hemicelulosa se aplica la Ecuación [AIII.1].

$$He = FDN - FDA \quad [AIII.1]$$

Donde:

He: Cantidad de hemicelulosa, (%)

FDN: Fibra Detergente Neutra, (%)

FDA: Fibra Detergente Ácida, (%)

- Para la celulosa se aplica la Ecuación [AIII.2].

$$Ce = FDA - L - C \quad [AIII.2]$$

Donde:

Ce: Cantidad de celulosa, (%)

FDA: Fibra Detergente Ácida, (%)

L: Cantidad de Lignina, (%)

C: Cantidad de Celulosa, (%)

- Para la lignina el valor se reportó directamente en el análisis de Van Soest.

ANEXO IV

NORMAS PARA EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS PELLETS

ANEXO IV-a

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD, NORMA ASAE S269.4

MÉTODO

El método se basó en la medición de las dimensiones regulares (diámetro y longitud) de los pellets.

- Se pesó cada muestra de pellet usando una balanza analítica.
- Se determinó el volumen de cada pellet midiendo el diámetro y la longitud, usando un calibrador.
- La densidad se calculó con el método estequiométrico como la relación de la masa del cubo a su volumen.
- Se realizaron 3 repeticiones para cada muestra y se calculó la media.

La Ecuación [AIV-a.1] fue la utilizada para la determinación de la densidad:

$$D = \frac{M}{V} \quad [AIV-a.1]$$

Donde:

D: Densidad, (g/cm³)

M: Masa del pellet, (g)

V: Volumen del pellet, (cm³)

ANEXO IV-b

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN, NORMA ASTM C39-96

MÉTODO

- Cada pellet se colocó entre dos placas horizontales y se comprimió con una velocidad de 25 mm/min.
- Un registrador de datos se conectó a la máquina y registró la carga máxima aplicada en el pellet.
- La fuerza máxima que un pellet podría soportar antes de la fractura se midió como el valor de la resistencia a la compresión.
- Este procedimiento fue repetido en seis pellets y se calculó la media.

ANEXO IV-c

DETERMINACIÓN DE LA DURABILIDAD, NORMA ASTM D441- 86

MÉTODO

- Para la determinación de la durabilidad mecánica de los pellets, se utilizaron 10 densificados previamente pesados y se los coloca en el equipo experimental.
- Luego se los hicieron girar durante 1 h a 40 rpm, ocasionando la colisión entre ellos.
- Al final del ensayo, los pellets resultantes se hicieron pasar a través de un tamiz de diámetro 3,15 mm (malla 6) y nuevamente se pesaron.
- Este procedimiento fue repetido para cuatro pruebas.

El resultado de la durabilidad se obtuvo con la Ecuación [AIV-c.1]:

$$\%Du = \frac{Md}{Ma} \times 100 \quad [AIV-c.1]$$

Donde:

%Du: índice de durabilidad, (%)

Md: masa de los pellets después del tamizado, (g)

Ma: masa de los pellets antes del tamizado, (g)

ANEXO IV-d

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL IMPACTO, NORMA ASTM D440-86

MÉTODO

- En este estudio se utilizó el método de resistencia a la caída o al golpeo en este estudio.
- Cada pellet se dejó caer desde 1,8 m de altura sobre una placa metálica 4 veces.
- Para este procedimiento se llevaron a cabo tres repeticiones por cada uno de los tratamientos.

Se determinó el peso porcentaje retenido después de golpeo mediante la Ecuación [AIV-d.1].

$$RI = \frac{NI}{NF} \times 100 \quad [AIV-d.1]$$

Dónde:

RI: Resistencia al impacto, (%)

NI: Número de pellets al principio del ensayo, (unidades)

NF: Número de pellets al final del ensayo, (unidades)

ANEXO IV-e

DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL AGUA, NORMA BS EN 772- 21:2011

MÉTODO

- Los pellets se curaron durante 7 días y secaron al aire durante 14 días.
- Las muestras se colocaron en tanque de agua, sumergidas durante 24 horas.
- Las muestras se retiraron del agua a intervalos regulares y se pesaron.
- Las muestras se dejaron secar y el cambio del peso se expresó como el porcentaje de absorción de humedad.
- El coeficiente de absorción de agua se calculó utilizando la Ecuación [AIV-e.1].

$$W_s = \frac{(M_s - M_d)}{M_d} \times 100 \quad [AIV-e.1]$$

Donde:

Ws: es la absorción de agua de la muestra, (%)

Md: es la masa de la muestra después del secado, (g)

Ms: es la masa de la muestra después de la inmersión, (g)

ANEXO V

TERMOGRAMAS PARA EL ANÁLISIS DE TGA DE LA CASCARILLA DE
ARROZ

El análisis de TGA se evaluó empleando un analizador termogravimétrico y de lo cual se obtuvieron 3 repeticiones representadas en las Figuras AV.1, AV.2 y AV.3.

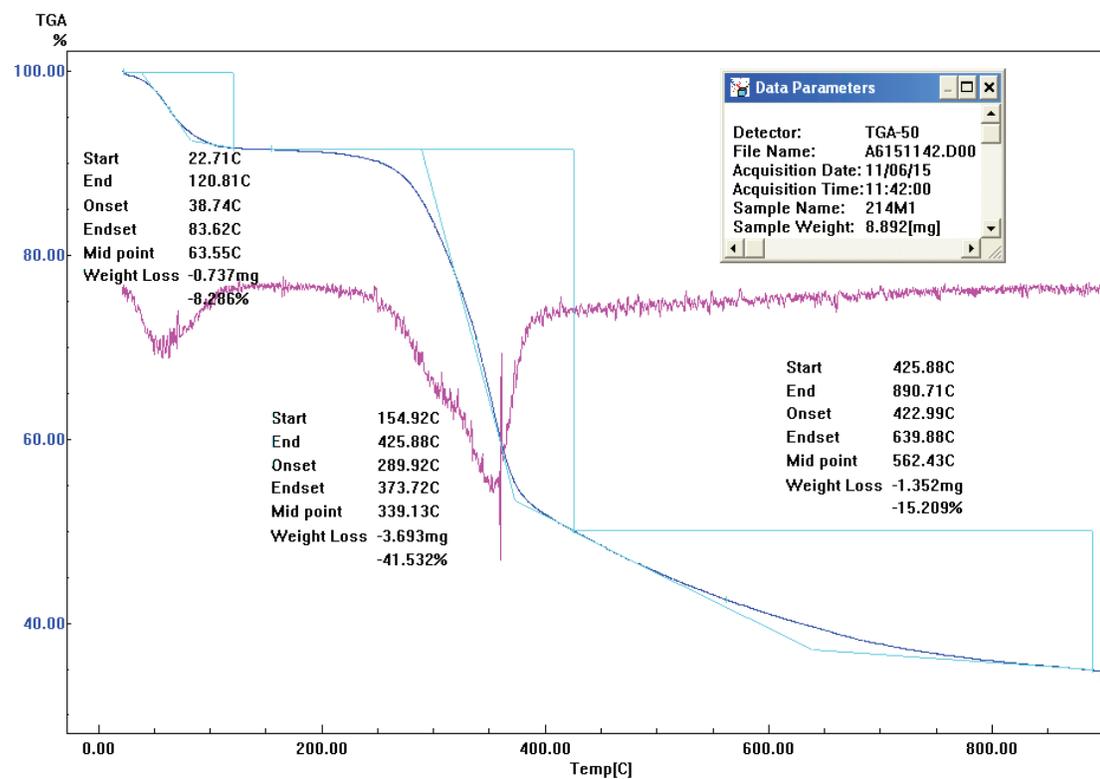


Figura AV.1. Diagrama TGA para cascarilla de arroz correspondiente a la primera repetición

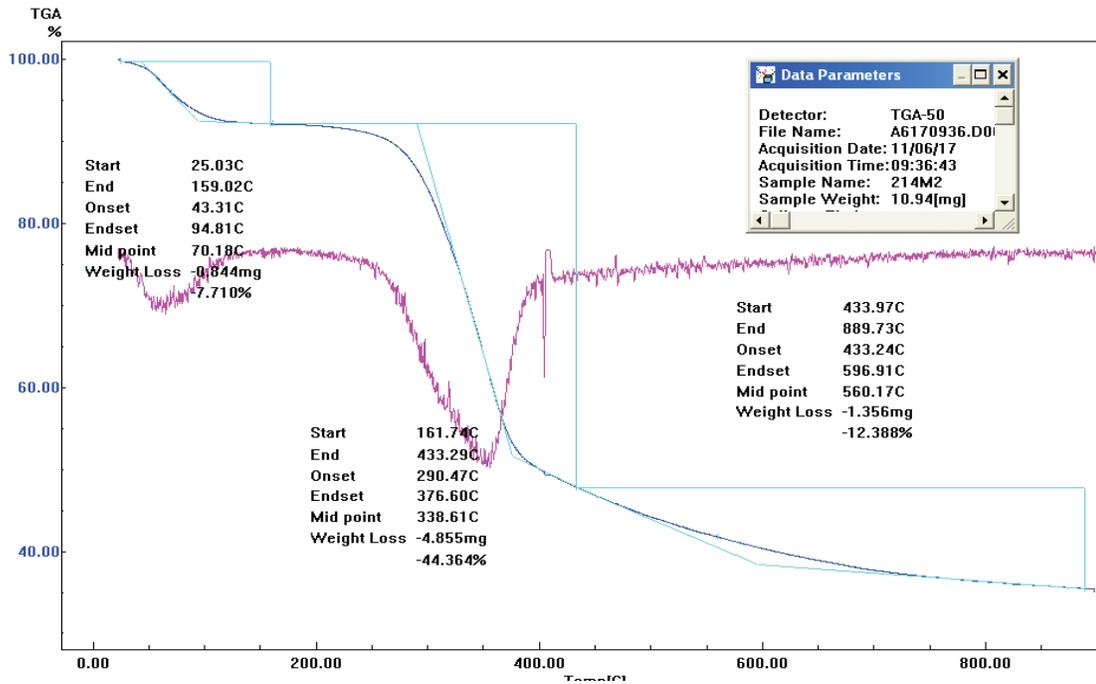


Figura AV.2. Diagrama TGA para cascarilla de arroz correspondiente a la segunda repetición

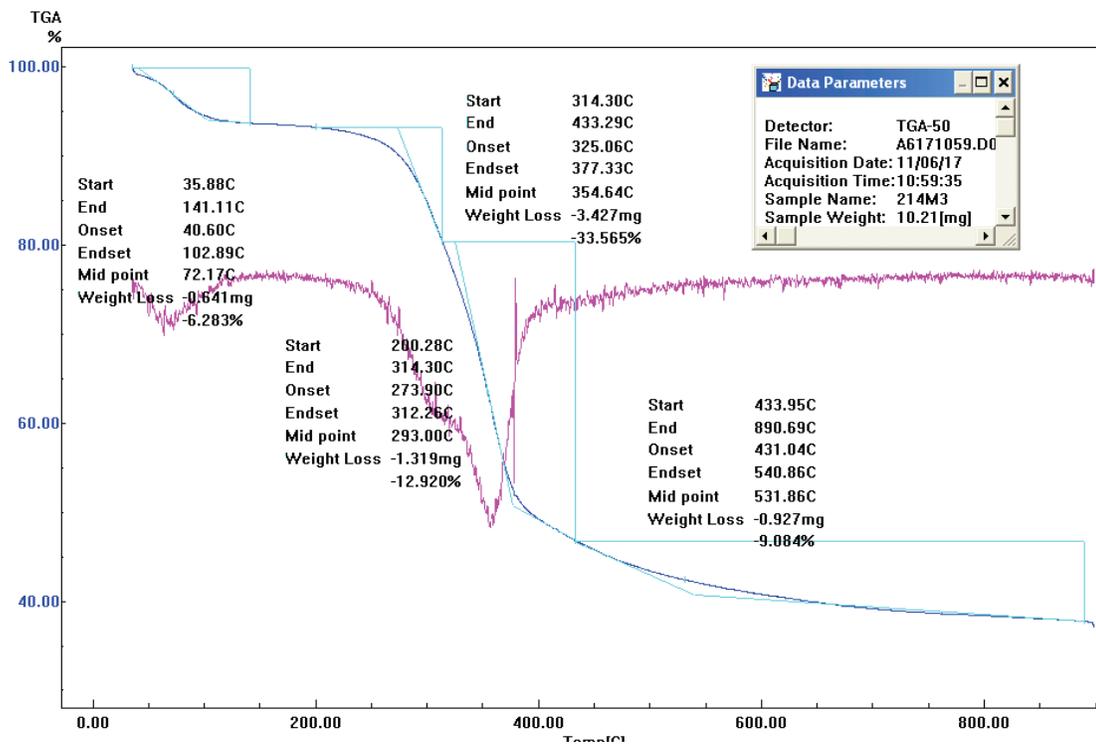


Figura AV.3. Diagrama TGA para cascarilla de arroz correspondiente a la tercera repetición

ANEXO VI

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Los resultados del proceso de tamizado de la muestra de cascarilla de arroz se presentan en la Tabla AVI.1.

Tabla AVI.1. Datos obtenidos experimentalmente en el análisis granulométrico de la cascarilla de arroz

Tami z	Abertura (mm)	Peso retenido (g)	Peso retenido (%)	Peso acumulado (%)
40	0,42	108,46	27,12	27,12
30	0,59	105,35	26,34	53,45
20	0,84	119,45	29,86	83,32
16	1,19	62,88	15,72	99,04
12	1,68	3,86	0,97	100,00
TOTAL		400,00		

ANEXO VII

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LA PLANTA

Para el diseño del reactor empleado en la carbonización hidrotérmica y el tanque mezclador para la formación de la pasta, se determinó la producción diaria.

Se asume que capacidad promedio de procesamiento de una piladora de arroz de segunda categoría es de 20 qq/h, operando 264 días a 8h/día (Echeverría Cruz y López Mena, 2010, p. 12).

$$\text{Producción anual} = 20 \frac{\text{qq}}{\text{h}} * \frac{100 \text{ lb}}{1 \text{ q}} * \frac{1 \text{ kg}}{2,2 \text{ lb}} * \frac{8 \text{ h}}{\text{día}} * \frac{264 \text{ días}}{\text{año}} * \frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}}$$

$$\text{Producción anual} = 1920 \frac{\text{t}}{\text{año}} \text{ de arroz}$$

El porcentaje de cascarilla de arroz en el grano de arroz se encuentra entre 20,0 – 23,0 %, en este estudio se consideró que posee un 20,5 % (Kalderis et al, 2014, p. 478).

De acuerdo a esto se calcula la capacidad anual, mensual y finalmente la diaria:

$$\text{Producción anual} = 1920 \frac{\text{t}}{\text{año}} * \frac{20,5}{100} = 393,6 \frac{\text{t}}{\text{año}} \text{ de cascarilla de arroz}$$

$$\text{Producción mensual} = 393,6 \frac{\text{t}}{\text{año}} * \frac{1 \text{ año}}{12 \text{ meses}} = 32,8 \frac{\text{t}}{\text{mes}} \text{ de cascarilla de arroz}$$

$$\text{Producción diaria} = 32,8 \frac{\text{t}}{\text{mes}} * \frac{1 \text{ mes}}{22 \text{ días}} * \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ t}}$$

$$\text{Producción diaria} = 1490,91 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ de cascarilla de arroz}$$

Este valor se aproxima a 1 500 kg/día que corresponde a la cantidad de cascarilla de arroz diaria.

El porcentaje de tasa de sólidos para reactores de carbonización hidrotérmica según la tecnología AVA CO₂ se encuentra entre 20-30 %, de acuerdo a esta referencia se estableció un 27 % por ser una cáscara muy seca, este valor sirve para calcular la cantidad de agua añadida en la formulación de pasta (AVA CO₂, 2015, p. 9).

Sin embargo, la cascarilla de arroz al poseer un 10 % de humedad, tendrá como materia sólida la cantidad de 1 350 kg, es decir en la cascarilla de arroz está presente 150 kg de agua.

Con lo que se calcula la cantidad de agua presente:

$$1\,350 \frac{\text{kg}}{\text{día}} * \frac{73}{27} = 3\,650 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ de agua}$$

Entonces la capacidad total es de:

$$1\,350 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ de materia sólida} + 3\,650 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \text{ de agua} = 5\,000 \text{ kg/día}$$

Al restar el agua contenida en la cascarilla de arroz se tiene que la cantidad de agua a añadir es de 3 500 kg/día.

ANEXO VIII

DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES

ANEXO VIII-a

CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL REACTOR PARA LA CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

Para un correcto aprovechamiento de los equipos de una planta piloto se decidió trabajar durante 4 periodos, es decir 4 batch por día. En la Tabla AVIII.1 se presentan las cargas iniciales para cada batch junto con la densidad y el volumen de las materias primas.

Tabla AVIII.1. Masa y densidad de las materias primas que ingresan al reactor batch

Materia prima	Masa(kg)	Densidad(kg/m ³)
Cascarilla de arroz	375	540
Agua	875	1 000

El volumen ocupado por la materia prima o volumen de carga es la suma del volumen de la cascarilla de arroz y el volumen del agua, estos volúmenes se obtienen al utilizar los datos de la Tabla AVIII.1 y la Ecuación AVIII.1:

$$V_i = \frac{m_i}{d_i} \quad \text{[AVIII.1]}$$

Donde:

V_i : Volumen de un componente de la materia prima, (m³)

m_i : masa de un componente de la materia prima, (kg)

d_i : densidad de un componente de la materia prima, ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)

Aplicando la Ecuación [AVIII.2] se tiene el volumen de carga:

$$V_{\text{carga}} = V_{\text{cascarilla de arroz}} + V_{\text{agua}} \quad [\text{AVIII.2}]$$

$$V_{\text{carga}} = 0,69 \text{ m}^3 + 0,88 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{carga}} = 1,57 \text{ m}^3$$

Se sugiere que el volumen nominal de los tanques sea 1,2 del volumen de llenado, este factor considera la seguridad y el espacio libre, y se ha tomado del Apéndice B de la norma API 2350, debido a que el reactor soporta presiones muy parecidas al de los reactores de petróleo (API 2350, 2005, p. 18).

El reactor tendrá una capacidad total de:

$$V_{\text{nominal del reactor}} = 1,2 \times V_{\text{carga}} \quad [\text{AVIII.3}]$$

$$V_{\text{nominal del reactor}} = 1,2 \times 1,57 \text{ m}^3 = 1,88 \text{ m}^3$$

El material de construcción será acero inoxidable 304 ya que este puede soportar la corrosión ocasionada por el agua a condiciones subcríticas.

Anyanwu, Mbajjorgu, Oparaku, Odigboh y Emmanuel (2012) indican que la altura y el diámetro de un reactor deben mantener una relación comprendida entre 0,75 y 1,50 respecto a la altura del mismo (p. 42).

Con respecto a la similitud del reactor utilizado en la experimentación se asume una relación de 1,50.

De acuerdo a este valor se calcula las dimensiones empleando las ecuaciones AVIII.4 y AVIII.5:

$$V_r = \frac{\pi}{4} D_r^2 \times H_r \quad [\text{AVIII.4}]$$

$$H_r = 1,5 D_r \quad [\text{AVIII.5}]$$

Donde :

D_r : Diámetro del reactor, (m)

H_r : Altura del reactor (m)

V_r : Volumen del reactor, (m^3)

Al unir la Ecuación [AVIII.4] y la Ecuación [AVIII.5] se tiene:

$$D_{rx} = \sqrt[3]{\frac{4 \times V_r}{1,5 \pi}}$$

$$D_{rx} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 1,88}{1,5 \pi}} = 1,17 \text{ m}$$

$$D_{rx} = 1,17 \text{ m} = 46 \text{ in}$$

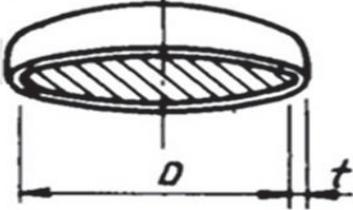
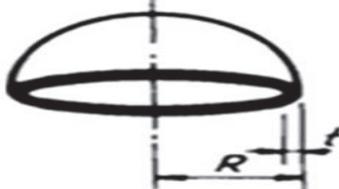
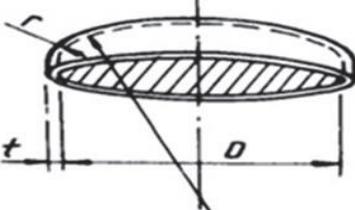
$$H_{rx} = 1,5 D_{rx} = 1,5 \times 1,17 = 1,76 \text{ m}$$

$$H_{rx} = 1,76 \text{ m}$$

A fin de evitar acumulación de material se debe seleccionar una base y cabeza que presenten curvas, en la Tabla AVIII.2 se presentan las tres clases de cabezales para la elección del cierre del reactor (McCabe et al., 2007, p. 260).

Tabla AVIII.2. Clases de cabezales para tanques cilíndricos

(Megyesy, 2008, pp. 18-20)

Descripción	Representación	Tipo
Cabeza elipsoidal 2:1		1
Esfera y cabeza hemisférica		2
Cabeza ASME bridada y alabeada		3

Se seleccionó el cabezal tipo 1, es decir cabeza elipsoidal 2:1 para la tapa y el fondo, ya que entre los tipos de cabezales es el más económico a usar para presiones por encima de 15 bar (Sinnott y Towler, 2012, p. 1 007).

Para el cálculo de las dimensiones del reactor se siguió el siguiente procedimiento:

El volumen nominal fue determinado de la Ecuación [AVIII.3] mediante el factor de seguridad considerando el espacio libre de la cabeza, sin embargo también puede calcularse de la suma del volumen del cilindro y el volumen de fondo como se presenta en la Ecuación [AVIII.6].

$$V_{\text{nominal del reactor}} = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{fondo}}$$

[AVIII.6]

Con el valor del diámetro calculado se procedió a seleccionar el diámetro existente para cabezas elípticas, además de su volumen; como se muestra en la Figura AVIII.1.

VOLUMEN DE CASCOS Y CABEZAS								
D.I. del recipiente, pulg	CASCO cilíndrico/pie lineal				CABEZA ELIP. 2:1*			
	Pies cúbicos	Gal.	Barriles	Peso del agua, lb	Pies cúbicos	Gal.	Barriles	Peso del agua, lb
12	0.8	5.9	0.14	49	0.1	0.98	0.02	8.17
14	1.1	8.0	0.19	67	0.2	1.55	0.04	12.98
16	1.4	10.4	0.25	87	0.3	2.32	0.06	19.37
18	1.8	13.2	0.31	110	0.4	3.30	0.08	27.58
20	2.2	16.3	0.39	136	0.6	4.53	0.11	37.83
22	2.6	19.7	0.47	165	0.8	6.03	0.14	50.35
24	3.1	23.5	0.56	196	1.0	7.83	0.19	65.37
26	3.7	27.6	0.66	230	1.3	9.96	0.24	83.11
28	4.3	32.0	0.76	267	1.7	12.44	0.30	103.8
30	4.9	36.7	0.87	306	2.0	15.30	0.36	127.7
32	5.6	41.8	0.99	349	2.5	18.57	0.44	155.0
34	6.3	47.2	1.12	394	3.0	22.27	0.53	185.9
36	7.1	52.9	1.26	441	3.5	26.47	0.63	220.1
38	7.9	58.9	1.40	492	4.2	31.09	0.74	259.5
40	8.7	65.3	1.55	545	4.8	36.27	0.86	302.6
42	9.6	72.0	1.71	601	5.6	41.98	1.00	350.4
48	12.6	94.0	2.24	784	8.4	62.67	1.49	523.0

Figura AVIII.1. Volumen de cabezas elípticas
(Megyesy, 2008, p. 402)

Se seleccionó el diámetro aproximado que corresponde a 46 in (1,17 m) y que comprende un volumen de cabeza de 6,94 pies³ para lo cual se realizó una iteración entre 42 y 48 in de diámetro mediante la Figura AVIII.1.

$$V_{\text{fondo}} = 6,94 \text{ pies}^3 \times \frac{(0,3048 \text{ m})^3}{1 \text{ pies}^3} = 0,19 \text{ m}^3$$

Por tanto el volumen del cilindro resulta de la siguiente diferencia:

$$V_{\text{cilindro}} = 1,88 \text{ m}^3 - 0,19 \text{ m}^3 = 1,69 \text{ m}^3$$

Con dicho valor de volumen del cilindro se calculó nuevamente la altura.

$$1,69 \text{ m}^3 = \pi \times \left(\frac{1,17}{2} \text{ m}\right)^2 \times H_r$$

$$H_r = 1,57 \text{ m}$$

La nueva proporción entre las dimensiones del tanque es de:

$$\frac{H_r}{D_r} = \frac{1,57}{1,17} = 1,34$$

Las dimensiones de 1,57 m de altura y 1,17 m de diámetro interno para el reactor se definieron como adecuadas para una relación de 1,3.

Presión de diseño

Presión hidrostática

Al determinar la presión de diseño se debe considerar la presión hidrostática y esta se calcula mediante la Ecuación [AVIII.7].

$$P_h = \rho_m \times g \times H_r \quad \text{[AVIII.7]}$$

Donde:

ρ_m : densidad de la mezcla, ($\frac{kg}{m^3}$)

g : gravedad, ($\frac{m}{s^2}$)

H_r : altura del reactor, (m)

$$P_h = 885 \frac{kg}{m^3} \times 9,8 \frac{m}{s^2} \times 1,57 \text{ m} = 13\,616,61 \text{ Pa}$$

$$P_h = 13,61 \text{ kPa}$$

Presión de vapor del agua a 210 °C

La presión de vapor de la pasta se determinó como la presión de vapor del agua a 210 °C, debido a que los sólidos se encuentran dispersos en el agua.

La presión de vapor del agua se determinó a la temperatura de 210 °C, siendo esta de 19,07 bares.

$$P_{V_s} = P_{V_{H_2O}} = 19,07 \text{ bar} = 1\,907,4 \text{ kPa}$$

$$P_{V_s} = 1\,907,4 \text{ kPa}$$

La presión total en el interior del tanque corresponde a la suma de la presión hidrostática más la presión de vapor como se indica en la Ecuación [AVIII.8].

$$P_T = P_h + P_{V_s} \quad \text{[AVIII.8]}$$

$$P_T = 13,61 \text{ kPa} + 1\,907,4 \text{ kPa} = 1\,921,01 \text{ kPa} = 19,21 \text{ bar} = 278,62 \text{ psi}$$

Sinnott y Towler (2012), mencionan que la presión para diseñar el reactor será un 10% por encima de la presión normal de trabajo (p. 998).

$$P_T = 1,1 * 278,62 \text{ psi} = 306,48 \text{ psi}$$

Espesor del fondo y tapa

Los cabezales elípticos se fabrican con una relación de 2:1 entre los ejes mayor y menor y para definir el espesor se aplica la Ecuación [AVIII.9] (Sinnott y Towler 2012, p. 1 008).

$$t = \frac{P \times D}{2S \times E - 0,2 P} \quad \text{[AVIII.9]}$$

Donde:

t: espesor, (in)

P: presión de diseño, (psi)

S: esfuerzo del material, (psi)

E: eficiencia de la soldadura, (%/100)

D: diámetro interno del reactor, (in)

La junta a tope por doble cordón se consideró con una eficiencia del 0,85 (Megyesy, 2008, p. 142).

Se consideró que el valor del esfuerzo permitido del acero inoxidable es de 12 700 psi, a una temperatura mayor a la de trabajo (> 210 °C) de 410 °F (Megyesy, 2008, p. 159).

$$t = \frac{306,48 \text{ psi} \times 46 \text{ in}}{2 \times 12\,700 \text{ psi} \times 0,85 - 0,2 \times 306,48 \text{ psi}} = 0,65 \text{ in} = 16,63 \text{ mm} \approx 17,00 \text{ mm}$$

También se debe considerar la corrosión permisible, para esta tolerancia se calculó su ipy (es decir su consumo por año debido a la corrosión) para una duración de 10 años y se seleccionó la velocidad de 1,5 mm/y, como se muestra en la Figura AVIII.2.

	Corrosion rate	
	ipy	mm/y
Completely satisfactory	<0.01	0.25
Use with caution	<0.03	0.75
Use only for short exposures	<0.06	1.5
Completely unsatisfactory	>0.06	1.5

Figura AVIII.2. Velocidad de pérdida por corrosión (Sinnott y Towler, 2012, p. 817)

$$\text{ipy} = 1,5 \frac{\text{mm}}{\text{año}} \times 10 \text{ años} = 15,00 \text{ mm}$$

$$\text{Espesor total del equipo} = 17,00 \text{ mm} + 15,00 \text{ mm} = 32,00 \text{ mm} = 1,26 \text{ in}$$

De esta manera se aproxima el valor del espesor del equipo a 1 1/2 in que es un valor considerable para un reactor de alta presión.

Agitador

Como la carga en el reactor debe mantenerse constante, se diseñó un agitador de paletas, que proporcionará un flujo radial y tangencial.

Para el diseño del impulsor se consideró las relaciones geométricas establecidas por Singh y Heldman (2009) y McCabe et al. (2007), las mismas que son definidas en relación a la altura de llenado de la alimentación y al diámetro del reactor, como se observa en la Figura AVIII.3.

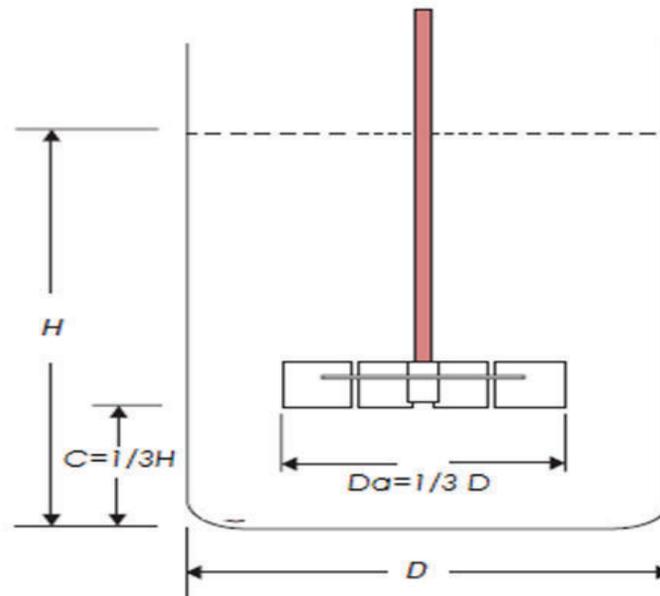


Figura AVIII.3. Relaciones entre las dimensiones del reactor y el impulsor

(McCabe et al., 2007, p. 262; Singh y Heldman, 2009, p. 711)

Las Ecuaciones AVIII.9 y AVIII.10 permiten encontrar las dimensiones del impulsor para el reactor batch.

$$C = \frac{H}{3} \quad [\text{AVIII.9}]$$

$$D_a = \frac{D}{3} \quad [\text{AVIII.10}]$$

Donde:

C: Altura del agitador respecto al punto base del cuerpo cilíndrico, (m)

D: Diámetro interno del reactor, (m)

H: Altura de llenado del reactor, (m)

D_a : Diámetro del impulsor, (m)

$$C = \frac{1,57 \text{ m}}{3} = 0,52 \text{ m} = 52 \text{ cm}$$

$$D_a = \frac{1,17 \text{ m}}{3} = 0,39 \text{ m} = 39 \text{ cm}$$

Además para definir el ancho y la longitud de las paletas del reactor batch se utilizaron las correlaciones según el diámetro del reactor, que se distinguen en la Figura AVIII.4.

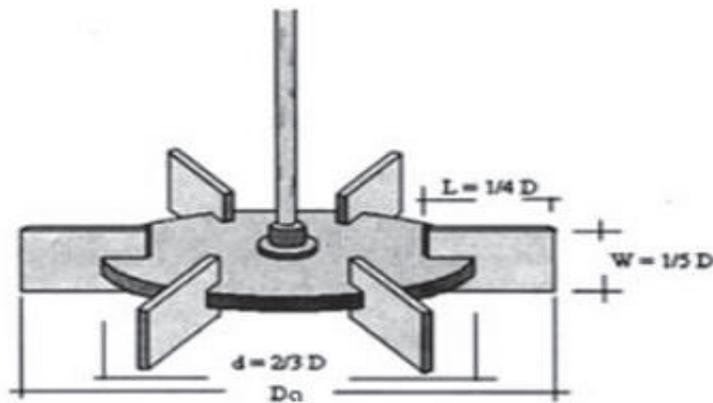


Figura AVIII.4. Relaciones de las dimensiones del agitador

(McCabe et al., 2007, p. 262; Singh y Heldman, 2009, p. 711)

Las Ecuaciones AVIII.11, AVIII.12 y AVIII.13 permiten determinar las dimensiones del agitador:

$$d = \frac{2}{3} Da \quad [\text{AVIII.11}]$$

$$L = \frac{Da}{4} \quad [\text{AVIII.12}]$$

$$W = \frac{Da}{5} \quad [\text{AVIII.13}]$$

Aplicando las correlaciones:

$$d = \frac{2 (39 \text{ cm})}{3} = 26 \text{ cm}$$

$$L = \frac{39 \text{ cm}}{4} = 9,75 \text{ cm}$$

$$W = \frac{39 \text{ cm}}{5} = 7,8 \text{ cm}$$

ANEXO VIII-b

CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL TANQUE MEZCLADOR PARA LA FORMULACION DE LA PASTA

Volumen Tanque mezclado

Para el tanque mezclado se realiza el mismo procedimiento que en el reactor batch, la diferencia es el tipo de cabezal y la presión de diseño.

El tipo de cierre para el tanque mezclador es el tipo 3, ASME bridada y alabeada de la Tabla AVIII.2 (Megyesy, 2008, pp. 18-20) ya que su presión máxima de trabajo es menor a 15 bar y a esta presión su costo es menor respecto a las otras clases (Sinnott, 2005, p. 817).

Para el diámetro de 46 in se procedió a calcular el volumen de casco y cabeza ASME bridada y alabeada de la Figura AVIII.5.

VOLUMEN DE CASCOS Y CABEZAS								
D.I. del recipiente, pulg	CABECERA ASME B y C.*				CABEZA HEMIS. *			
	Pies cúbicos	Gal.	Barriles	Peso del agua, lb	Pies cúbicos	Gal.	Barriles	Peso de agua, lb
12	0.08	0.58	0.01	4.83	0.26	1.96	0.05	16.34
14	0.12	0.94	0.02	7.83	0.42	3.11	0.07	25.95
16	0.19	1.45	0.03	12.08	0.62	4.64	0.11	38.74
18	0.27	2.04	0.05	17.00	0.88	6.61	0.16	55.16
20	0.37	2.80	0.07	28.33	1.21	9.07	0.22	75.66
22	0.50	3.78	0.09	31.49	1.61	12.07	0.29	100.7
24	0.65	4.86	0.12	40.49	2.09	15.67	0.37	130.7
26	0.82	6.14	0.15	51.15	2.66	19.92	0.47	166.2
28	1.10	8.21	0.20	68.40	3.33	24.88	0.59	207.6
30	1.30	9.70	0.23	80.81	4.09	30.60	0.73	255.4
32	1.64	12.30	0.29	102.5	4.96	37.14	0.88	309.9
34	1.88	14.10	0.34	117.5	5.95	44.54	1.06	371.7
36	2.15	16.10	0.38	134.1	7.07	52.88	1.26	441.2
38	2.75	20.60	0.49	171.6	8.31	62.19	1.48	519.0
40	3.07	23.00	0.55	191.6	9.70	72.53	1.73	605.3
42	3.68	27.50	0.65	229.1	11.22	83.97	2.00	700.7
48	5.12	38.30	0.91	319.1	16.76	125.3	2.98	1046

Figura AVIII.5. Volumen de cabezas ASME bridada y alabeada (Megyesy, 2008, p. 403)

De la Figura AVIII.5 se calcula el volumen de cabeza de la iteración entre 42 y 48 in de los diámetros internos, que comprende un volumen de 4,4 pies³.

$$V_{\text{fondo}} = 4,4 \text{ pies}^3 \times \frac{(0,3048 \text{ m})^3}{1 \text{ pies}^3} = 0,12 \text{ m}^3$$

Para el cálculo de las dimensiones del reactor se siguió el siguiente procedimiento utilizando la Ecuación [AVIII.6]:

$$V_{\text{nominal del reactor}} = V_{\text{fondo}} + V_{\text{cilindro}} \quad [\text{AVIII.6}]$$

$$V_{\text{cilindro}} = 1,88 \text{ m}^3 - 0,12 \text{ m}^3 = 1,76 \text{ m}^3$$

Con dicho valor de volumen del cilindro se calculó nuevamente la altura mediante la Ecuación [AVIII.4].

$$1,76 \text{ m}^3 = \pi \times \left(\frac{1,17}{2} \text{ m}\right)^2 \times H \quad [\text{AVIII.4}]$$

$$H = 1,64 \text{ m}$$

La proporción entre las dimensiones del tanque es de:

$$\frac{H}{D} = \frac{1,64}{1,17} = 1,4$$

Con la relación de 1,4 se definieron como adecuadas las dimensiones de 1,64 m de altura y 1,17 m de diámetro interno para el tanque mezclador.

Presión de diseño

Presión hidrostática

Para el cálculo de la presión hidrostática se aplica la Ecuación [AVIII.7].

$$P_h = \rho_m \times g \times H \quad [\text{AVIII.7}]$$

$$P_h = 885 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 1,64 \text{ m} = 14\,223,72 \text{ Pa}$$

$$P_h = 14,22 \text{ kPa}$$

Presión de vapor del agua a 85 °C

La presión de vapor de la mezcla se determinó como la presión de vapor del agua a la temperatura de 85 °C, siendo esta de 0,58 bares.

$$P_{V_s} = P_{V_{H_2O}} = 0,58 \text{ bar}$$

$$P_{V_s} = 8,41 \text{ psi} = 58,00 \text{ kPa}$$

La presión total en el interior del tanque corresponde a la suma de la presión hidrostática más la presión de vapor y se menciona en la Ecuación [AVIII.8].

$$P_T = P_h + P_{V_s} \quad [\text{AVIII.8}]$$

$$P_T = 14,22 \text{ kPa} + 58,00 \text{ kPa} = 72,22 \text{ kPa} = 10,47 \text{ psi}$$

La presión para diseñar el tanque mezclador debe ser el mayor valor entre la presión de trabajo multiplicada por un factor del 1,10 y 30 psi, a partir de lo cual se aceptó el valor de 30 psi para la presión de diseño debido a que el valor obtenido de la sumatoria de las presiones internas es menor al estipulado (Megyesy, 2008, p. 15).

$$P_T = 30 \text{ psi} = 2,07 \text{ bar}$$

Espesor del fondo y tapa

El espesor del fondo y tapa se calcula con base a la Ecuación [AVIII.14] para el tipo de fondo seleccionado (Mesyesy, 2008, p. 20).

$$t = \frac{0,885P \times D}{S \times E - 0,1 P} \quad \text{[AVIII.14]}$$

Donde:

t: Espesor, (in)

P: Presión de diseño, (psi)

S: Esfuerzo del material, (psi)

E: Eficiencia de la soldadura, (%/100)

D: Diámetro interno del reactor, (in)

Se consideró la soldadura a tope por doble cordón, con una eficiencia del 0,70 (Megyesy, 2008, p. 142).

El esfuerzo máximo del acero inoxidable es de 11 600 psi, a una temperatura mayor a la de trabajo (> 85 °C) de 185 °F (Megyesy, 2008, p. 159).

Aplicando la Ecuación [AVIII.14]:

$$t = \frac{0,885 \times 30 \text{ psi} \times 46 \text{ in}}{11\,600 \text{ psi} \times 0,70 - 0,1 \times 30 \text{ psi}} = 0,15 \text{ in} = 3,81 \text{ mm} \approx 4,00 \text{ mm}$$

Al igual que en el ipy del reactor se tiene un valor de ipy de 15 mm para el tanque mezclador.

$$\text{Espesor total del equipo} = 4,00 \text{ mm} + 15,00 \text{ mm} = 19,00 \text{ mm} = 0,75 \text{ in}$$

Con este valor se seleccionó la cabeza estándar comercializada por *Steel Company* (Megyesy, 2008, pp. 324-326), las características dimensionales se presentan en la Tabla AVIII.3.

Tabla AVIII.3. Dimensiones de la cabeza estándar para un diámetro de 46 in

Componentes	Cantidad
Diámetro (in)	41
Espesor (in)	$\frac{3}{4}$
Radio de curvatura (in)	2,80
Profundidad (in)	8,32

(Megyesy E., 2008, p. 325)

De esta manera se define el espesor del tanque mezclador de $\frac{3}{4}$ in.

Agitador

Las ecuaciones AVIII.9 y AVIII.10 permiten encontrar las dimensiones del impulsor para el tanque mezclador:

$$C = \frac{1,64 \text{ m}}{3} = 0,55 \text{ m} = 55 \text{ cm}$$

$$D_a = \frac{1,17 \text{ m}}{3} = 0,39 \text{ m} = 39 \text{ cm}$$

Además, las ecuaciones AVIII.11, AVIII.12 y AVIII.13 permiten definir el ancho y la longitud de las paletas para el tanque mezclador.

$$d = \frac{2 (39 \text{ cm})}{3} = 26,00 \text{ cm}$$

$$L = \frac{39 \text{ cm}}{4} = 9,75 \text{ cm}$$

$$W = \frac{39 \text{ cm}}{5} = 7,80 \text{ cm}$$

ANEXO IX

ESPECIFICACIONES DE CATÁLOGOS

Tabla AIX.1. Especificaciones técnicas del reactor de alta presión RHTC-301

Reactor de Carbonización Hidrotérmica	
Identificación:	
Fabricante: Shanghai Ranen New Energy Equipment & Technology Co., Ltd.	N° Requerido: 1
Equipo: Reactor de alta presión	Fecha: 2015-08-18
Función: Llevar a cabo la reacción de carbonización hidrotérmica para la obtención de <i>hydrochar</i>	
Operación: Batch	
Datos de diseño:	
Dimensiones (m)	Diámetro (D): 1,4 Altura (h): 1,6
Volumen Nominal(L)	2 000
Volumen Nominal(L)	2 244
Potencia eléctrica(kW)	15
Volumen de la chaqueta(L)	750
Velocidad de agitación(rpm)	80
Material: Acero inoxidable 304	
Descripción:	
Reactor de alta presión / Chaqueta de calefacción	
Reactor de calefacción eléctrica tiene una chaqueta exterior de aceite para la conducción de entrada. El aceite se calienta por varillas eléctricas.	
Recuperado de: http://www.industrialmixingmachine.com/sale-4147059-hydrothermal-synthesis-stainless-steel-reactor-heat-resistant-for-lab.html (Agosto, 2015)	

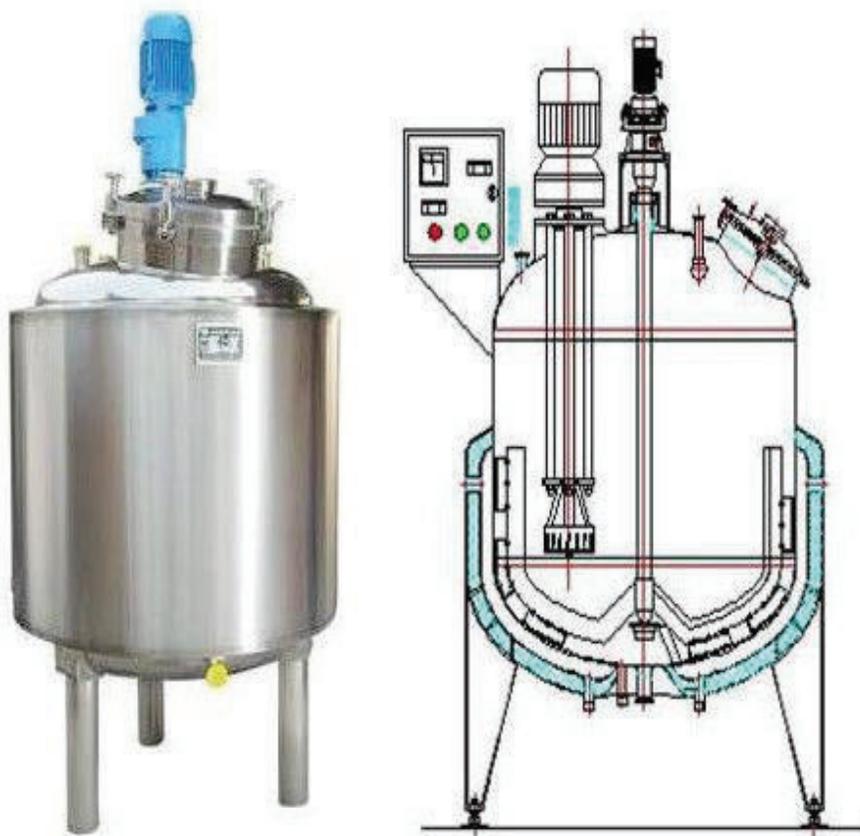


Figura AIX.1. Reactor de alta presión reportado por catálogo

Tabla AIX.2. Especificaciones técnicas del reactor de la trituradora de cuchillas MO-101

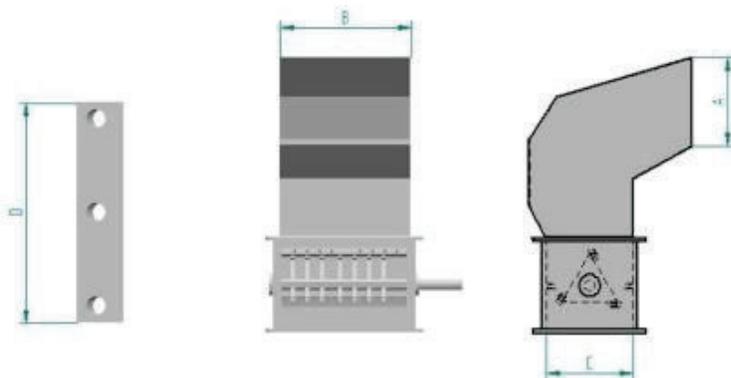
MOLINO DE CUCHILLAS	
Identificación:	
Fabricante: Veyco	N° Requerido: 1
Equipo: Molino de cuchillas	Fecha: 2015-08-18
Función: Molienda de la cascarilla de arroz para la formulación de la pasta	
Operación: Batch	
Datos de diseño:	
Potencia eléctrica(kW)	3
Camara de molineda B*C(mm)	600*400
Largo de cuchillas D(mm)	600
Tolva de alimentación B*A(mm)	600*400
Numero de cuchillas	Rotativas:3, Fijas:2
Producción kg/h	400
Peso aproximado kg	1000
	
Material: Acero inoxidable 304	
Descripción:	
Cámara de molienda construida con placas de acero rectificadas y de gran espesor con diseño de fácil acceso que permite una rápida limpieza. Ocupan poco espacio y tienen una gran capacidad de molienda.	
Cuchillas de doble vida intercambiables con filo en ambos lados que ahorran costos y tiempo.	
Molino es utilizado especialmente para un tamaño final debajo de 2mm.	
Fragmentación de las partículas de tamaños superiores a 1 pulgada. Mediante movimiento oscilatorio y la presión de la placa de trituración, misma que está colocada de manera diagonal.	
Recuperado de: http://www.molinosymezcladoras.com/molinos3.html (Agosto, 2015)	

Tabla AIX.3. Especificaciones técnicas del tanque mezclador TK-201

TANQUE MEZCLADOR	
Identificación:	
Fabricante: De dietrich	Nº Requerido: 1
Equipo: tanque mezclador	Fecha: 2015-08-18
Función: Realizar la formulación de la pasta	
Operación: Batch	
Datos de diseño:	
Dimensiones (m)	Diámetro (D): 1,5 Altura (h): 1,9
Volumen Nominal(L)	2 000
Volumen Total(L)	2 396
Potencia eléctrica(kW)	5,5
Volumen de la chaqueta(L)	365
Potencia del motor(n/KW)	1 450/5,5
Velocidad de agitación(rpm)	80
Material: Acero inoxidable 304	
Descripción:	
Tanque mezclador a altas temperatura / Chaqueta de calefacción	
Tanque de agitación que lleva a cabo la mezcla de material para homogenizarla y formar una pasta uniforme.	
Recuperado de http://www.dedietrichddz.com/en/glass-lined-equipement/mixing-technology/ (Agosto, 2015)	

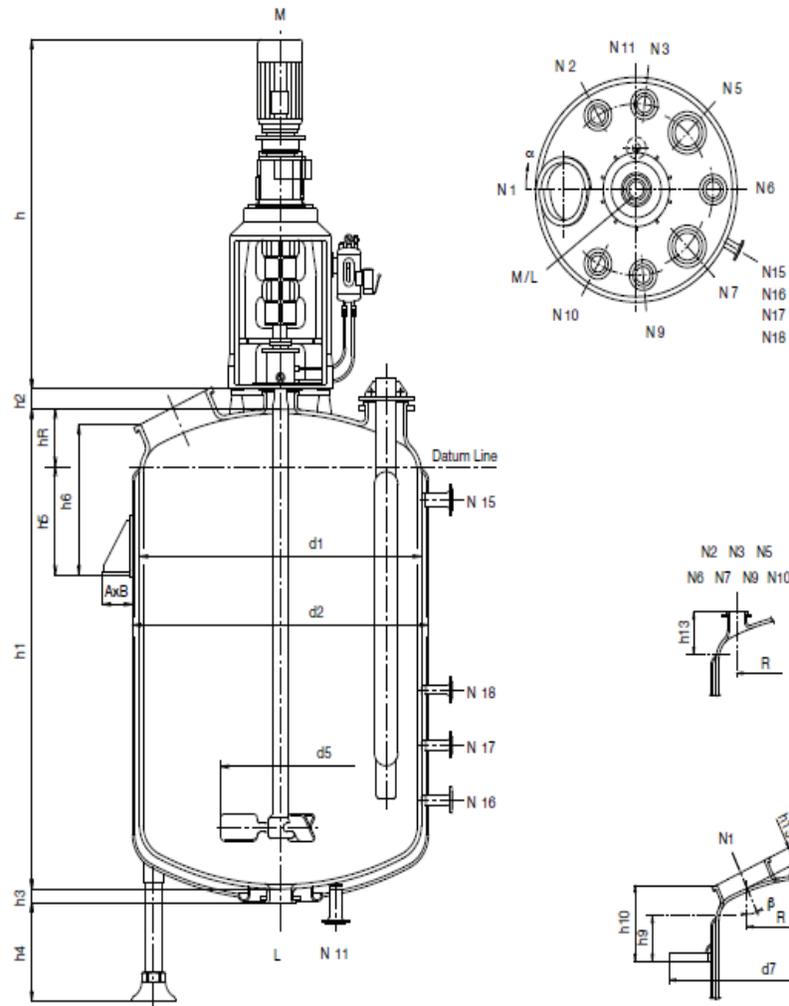


Figura AIX.2. Tanque mezclador reportado por catálogo