

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR



“Estudio experimental de la aplicación de un lecho fijo catalítico de gamma-alúmina para la mejora de las propiedades y rendimiento del líquido obtenido en la pirólisis de lodos de EDAR en un lecho fluidizado”

realizado por

PEDRO BARCELONA ALIAGA

Titulación: Ingeniería Química

Proyecto Fin de Carrera realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos del
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Dirigido por:
Manuel Azuara Medel

Ponente:
M^a Benita Murillo Esteban

Marzo 2011

AGRADECIMIENTOS

La entrega de este Proyecto Fin de Carrera marca el final de una etapa en mi vida en la que me he formado tanto a nivel profesional como personal. A lo largo de ella, he pasado por buenos y malos momentos, en los cuales he tenido el apoyo incondicional de mucha gente a la que de un modo u otro me gustaría dar las gracias.

Me gustaría dar las gracias de un modo especial a Manu, mi director. Gracias por su infinita ayuda, su manera de enseñar tan cercana, su paciencia y sus palabras de ánimo en los momentos más duros. También a Maribeni, que ha sido una fuente de ayuda constante mediante su apoyo y correcciones.

También me gustaría dar las gracias a todas las personas del GPT que, de un modo u otro, han ayudado desinteresadamente a que este trabajo saliera adelante: a Isabel y Gloria (por sus inestimables consejos), a Olga y Guillermo (por sus viajes de un lado a otro de la nave y por su ayuda en las tareas del laboratorio), Alberto y Fernando (por ofrecer su ayuda en cualquier momento)...gracias a todos.

No puedo olvidar a mis compañeros del laboratorio y de las naves, bueno más bien compañeras, que con su compañía han hecho inolvidables muchos momentos y que estos meses hayan sido más llevaderos: a Ana, Noemí, Anabel, Laura, Blanca...muchísimas gracias.

Gracias a mi familia, en especial a mis padres y hermanas, que son quienes me han guiado desde el inicio de mis días y me han apoyado en todo momento.

No puedo terminar sin recordar a mis amigos, por los buenos y malos momentos, por las tardes de estudio más llevaderas con esas partidas de mus...por todo, gracias. En especial a Nagore, mi mejor amiga desde que tenía uso de razón, y que ha sido un apoyo incondicional durante toda mi vida, que siempre ha estado ahí, y estará. Y porque no, una mención también a mi Virgen del Pilar, a la que en más de una ocasión he pedido ayuda y creo, que de un modo u otro, también me ha ayudado a llegar hasta donde he llegado.

Muchas gracias a todos.

Estudio experimental de la aplicación de un lecho fijo catalítico de gamma-alúmina para la mejora de las propiedades y rendimiento del líquido obtenido en la pirólisis de lodos de EDAR en un lecho fluidizado

RESUMEN

Este proyecto se ha realizado en el laboratorio y en la nave de I+D del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El trabajo se enmarca en una línea de investigación sobre la valorización de fangos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales urbanas EDAR. Existen diferentes vías de valorización de este residuo, dentro de las cuales se encuentra el proceso de pirólisis como opción de valorización energética.

La aplicación de este proceso termoquímico a lodos de EDAR proporciona un producto líquido que es importante caracterizar con vistas a un posible uso posterior, como biocombustible o como generador de otras sustancias químicas aprovechables. Para ello es necesario determinar las características físicas y químicas de este líquido, así como estudiar las distintas variables de operación que las afectan. La materia prima utilizada fueron fangos secados térmicamente provenientes de la EDAR de Madrid-Sur.

Se ha realizado una revisión bibliográfica, recopilando investigaciones con similitudes a la realizada y que han servido para trazar, con fundamento, el trabajo desarrollado. La bibliografía consultada se ha centrado en procesos de pirólisis, en los que se haya utilizado un catalizador buscando la mejora de las propiedades del líquido de pirólisis de diferentes tipos de biomasa.

Con este fin, ha sido necesario implementar un nuevo reactor de lecho fijo al sistema experimental que habitualmente se usa para la pirólisis de los lodos. En este reactor, se ha introducido el catalizador seleccionado, a través del cual han pasado los gases y vapores procedentes del reactor de lecho fluidizado donde se produce la pirólisis del fango. Se han realizado numerosos experimentos variando la cantidad del catalizador y las temperaturas de ambos lecho. Con este fin, se ha pretendido observar cómo influyen estas variables en las propiedades fisicoquímicas del líquido de pirólisis obtenido mediante diferentes análisis a cada una de las fases que lo componen. De este modo, se podrá aportar una visión general de las mejores condiciones para obtener el líquido con las propiedades deseadas para su posible uso como biocombustible.

Debido a que existe un gran vacío bibliográfico sobre pirólisis catalítica de fangos de EDAR, con este trabajo se ha abordado un tema novedoso y no muy estudiado hasta el momento tanto en la comunidad científica como dentro del GPT. Se trata por tanto, del primer trabajo, que se ha realizado hasta ahora dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos, utilizando un catalizador enfocado para obtener mejoras en el líquido producido en la pirólisis de lodos.

Los resultados obtenidos muestran, que además de conseguirse una mejora en la distribución de fases del líquido, ciertas propiedades de la fase orgánica como la viscosidad, el contenido en agua ó el PCS mejoran respecto a la obtenida sin el uso del catalizador. Por tanto, se favorece que esta fase del líquido sea utilizada como combustible.

ÍNDICE

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. ANTECEDENTES	2
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	9
3.1. MATERIAS PRIMAS	9
3.2. PUESTA EN MARCHA	10
3.3. PLANTA EXPERIMENTAL	11
3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
3.4.1. Preparación del lodo de EDAR y del catalizador	13
3.4.2. Procedimiento experimental para la realización de los experimentos de pirólisis	13
3.5. CONDICIONES DE OPERACIÓN	14
3.6. VARIABLES RESPUESTA	14
3.7. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS	15
4. RESULTADOS	17
4.1. RENDIMIENTO A SÓLIDO, GAS, LÍQUIDO Y COQUE	17
4.1.1. Estudio de la influencia de la cantidad de alúmina a $T_p=450^{\circ}\text{C}$ y $T_c=400^{\circ}\text{C}$	18
4.1.2. Estudio de la influencia de la cantidad de alúmina a $T_p=550^{\circ}\text{C}$ y $T_c=500^{\circ}\text{C}$	19
4.2. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS	21
4.2.1. Sólido	21
4.2.2. Gas	21
4.2.3. Líquido	24
4.3. ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE COQUE	35
4.4. ESTUDIO DEL WHSV	35
4.5. ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL	36
5. RESUMEN/CONCLUSIONES	39
6. TRABAJOS FUTUROS	41
7. NOMENCLATURA	43
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

ANEXO I: ANTECEDENTES	53
I.1. LODOS DE EDAR	53
I.1.1. Introducción	53
I.1.2. Formación de lodos	54
I.1.3. Origen, composición y clasificación	54
I.1.4. Tratamiento de los lodos	56
I.2. PROBLEMÁTICAS Y VÍAS DE GESTIÓN	59
I.3. PIRÓLISIS	64
I.3.1. Tipos de pirólisis	65
I.3.2. Productos de la pirólisis	67
I.3.3. Pirólisis rápida	68
I.3.4. Estudios científicos relacionados con la pirólisis de lodos para la obtención de líquido a escala de laboratorio	70
I.3.5. Estudios llevados a cabo sobre pirólisis de lodos EDAR realizados en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)	71
I.4. LÍQUIDO DE PIRÓLISIS Y SUS APLICACIONES	72
I.4.1 Fases del líquido de pirólisis de lodos de EDAR	73
I.4.2. Parámetros de calidad de los líquidos de pirólisis	74
I.4.3. Otras aplicaciones del líquido de pirólisis	75
I.5. CATALIZADORES	76
I.5.1. Catalizadores. Visión general	76
I.5.2. Clases de catalizadores	77
I.5.3. Características físicas	78
I.5.4. Desactivación del catalizador	79
I.6. USO DE CATALIZADORES EN LOS PROCESOS DE PIRÓLISIS	81
I.6.1. Estado del arte de la aplicación de catalizadores en procesos de pirólisis	81
I.6.2. Gamma alúmina. Alúmina activada	88
ANEXO II: MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS	93
II.1. LODO DE DEPURADORA	93
II.1.1. Análisis de los lodos de EDAR	93
II.2. ARENA	95
II.3. γ-ALÚMINA	95
II.4. GASES UTILIZADOS	100
II.5. PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN	100
II.5.1. Molino de bolas de acero	100

II.5.2. Tamizadora	100
II.6. PLANTA EXPERIMENTAL	101
II.6.1. Tolva de alimentación de sólidos	103
II.6.2. Reactor de lecho fluidizado	103
II.6.3. Filtro en caliente	106
II.6.4. Reactor secundario de lecho fijo	106
II.6.5. Condensadores, precipitador electrostatico y filtro de algodón	108
II.6.6. Medidor volumetrico de gases	109
II.6.7 Análisis elemental del líquido de pirólisis	109
II.7. EQUIPOS UTILIZADOS	110
II.7.1. Centrífuga	110
II.7.2. Valorador Karl-Fischer	110
II.7.3. Bomba calimétrica	111
II.7.4. Mufla	111
II.7.5. Densímetro	112
II.7.6. Viscosímetro	112
II.7.7 pHmetro	113
II.7.8 Cromatógrafo de gases	113
II.7.8.1. Cromatografo para los gases de salida	113
II.7.8.2. Cromatografo para la composición química del líquido	114
ANEXO III: PUESTA EN MARCHA	121
II.1. DISEÑO DEL REACTOR SECUNDARIO DE LECHO FIJO	121
II.2. ESTUDIO DEL PERFIL DE TEMPERATURAS	121
II.3. ESTUDIO DE LA ETAPA DE DIFUSIÓN	125
ANEXO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y PLANIFICACIÓN	131
IV.1. PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS	131
IV.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	131
IV.3. PROCEDIMIENTO SEGUIDO EN LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	131
IV.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN	135
IV.5. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	136
IV.6. VARIABLES RESPUESTA OBJETO DE ESTUDIO	139
IV.7. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES RESPUESTA	141
IV.7.1. Homogeneidad	141

IV.7.2. Contenido en agua	142
IV.7.3. Poder calorífico superior (PCS)	142
IV.7.4. Densidad	143
IV.7.5. Viscosidad	143
IV.7.6. pH	144
IV.7.7 Contenido en NH ₃	144
IV.7.8 Extracción con disolventes de la fase orgánica	145
IV.7.9. Composición química de la fase orgánica	146
IV.7.10. Composición de los gases de salida	146
IV.7.11. Cálculo del PCI _{gas} de salida	147
IV.7.12. Cálculo del WHSV	147
ANEXO V: RESULTADOS	151
V.1. RENDIMIENTO A SÓLIDO, GAS, LÍQUIDO Y COQUE	154
V.1.1. Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador para temperaturas de Tp=450°C y Tc=400°C	155
V.1.2. Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador para temperaturas de Tp=550°C y Tc=500°C	157
V.1.3. Conclusiones	158
V.2. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS	159
V.2.1. Sólido	159
V.2.2. Gas	160
V.2.2.1 Estabilidad del proceso catalíticos	161
V.2.2.2. Influencia de las condiciones de operación en la composición y el PCI _{gas} producto	165
V.2.3. Líquido	168
V.2.3.1. Estudio de la distribución de fases	168
V.2.3.2. Estudio de la fase orgánica del líquido de pirólisis	173
V.2.3.3. Estudio de la fase acuosa del líquido de pirólisis	190
V.3. ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE COQUE	196
V.4. ESTUDIO DEL WHSV	198
V.5. ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL	200

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

El proyecto que se expone en la presente memoria lleva por título, "Estudio experimental de la aplicación de un lecho fijo catalítico de gamma-alúmina para la mejora de las propiedades y rendimiento del líquido obtenido en la pirólisis de lodos de EDAR en un lecho fluidizado", se ha realizado en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El trabajo se enmarca dentro del Proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia CTQ2007-66885/PPQ, titulado "*Optimización de la valorización de fangos de EDAR mediante procesos termoquímicos de pirólisis y gasificación*". Se trata de un trabajo en la línea de pirólisis de biomasa que desarrolla el grupo GPT y el primero realizado íntegramente en la nueva instalación (nave I+D) que el GPT utiliza desde Septiembre de 2010.

Más concretamente, el proyecto fin de carrera se sitúa dentro del estudio de la pirolisis en lecho fluidizado de fangos EDAR. En este proceso se obtiene un líquido cuyas aplicaciones se están estudiando dentro de la comunidad científica por diversos grupos de investigación como Bridgwater et al (2004) [1] o Czernik et al (2004) [2]. Entre dichas aplicaciones destaca su posible uso como biocombustible. Además, el líquido de pirolisis puede utilizarse como materia prima para la generación de otras sustancias químicas mediante técnicas de extracción, refinamiento o reacción.

El objetivo global es el estudio experimental de la mejora del proceso de pirólisis de fangos EDAR mediante la aplicación de un catalizador en un reactor secundario de lecho fijo. Con ello se pretende mejorar el rendimiento a líquido de este proceso así como sus propiedades para diversas aplicaciones futuras. En primer lugar, se ha realizado una revisión bibliográfica que ha permitido reunir criterios suficientes para la selección del catalizador más adecuado para el estudio experimental a realizar. El catalizador elegido es la gamma alúmina, apropiada según diversos autores [3, 4] para conseguir un mejor rendimiento a líquido del proceso así como una notable mejora en sus propiedades.

La fase experimental ha sido realizada en un planta a escala de laboratorio consistente en dos reactores en serie: un reactor de lecho fluidizado donde se va a llevar a cabo la pirólisis del fango propiamente dicha y, un reactor secundario donde los gases y vapores procedentes de la pirólisis del lodo atraviesan el lecho catalítico. El diseño y puesta en marcha del reactor de lecho fijo donde se producen las reacciones catalíticas, forman parte de las tareas desarrolladas en este PFC, tal y como se detalla en el Anexo III.

De acuerdo a investigaciones previas realizadas por el Grupo de Procesos Termoquímicos [5,6], algunas condiciones de operación del lecho fluidizado como el caudal de nitrógeno (agente fluidizante) ó el caudal de sólido, han sido fijadas para seguir con la línea de trabajo del grupo.

El trabajo experimental planteado consiste en el estudio de la influencia que el uso de distintas cantidades de catalizador pueda tener sobre distintas propiedades del producto líquido obtenido, así como en sus rendimientos. Además de ello, también se han estudiado las siguientes variables de operación:

- La temperatura del lecho pirolítico donde tiene lugar la reacción de pirólisis en un rango de entre 450°C y 550°C.

- La temperatura del lecho catalítico en un rango entre 400°C y 500°C.

Además, durante los experimentos, se ha controlado la actividad del catalizador mediante análisis cromatográficos en un microGC para determinar si existe una disminución en la actividad catalítica durante el proceso. Así pues, se van a realizar una serie de experimentos teniendo en cuenta los factores anteriormente expuestos, analizando su influencia sobre las variables respuesta del proceso: como pueden ser el rendimiento a las distintas fracciones del producto o diversas propiedades fisicoquímicas de interés del líquido producido y de los otros productos. De esta manera, se ha determinado si existe una mejora apreciable del líquido de pirólisis para su uso posterior, ya sea como combustible u otras aplicaciones, y comparar los resultados obtenidos, dentro de lo posible, con diversas investigaciones de otros autores.

Asimismo, los objetivos establecidos para el presente Proyecto Fin de Carrera son:

- Selección de un catalizador adecuado para la aplicación planteada.
- Puesta en marcha del nuevo reactor de lecho fijo y acoplamiento a la instalación experimental ya existente.
- Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador y de las temperaturas de operación en cada uno de los lechos sobre las propiedades fisicoquímicas del líquido de pirólisis obtenido.
- Estudiar la posible mejora de las características de este líquido para su posterior uso como combustible.

Para llevar a cabo los anteriores objetivos se han realizado las siguientes tareas:

- Estudio bibliográfico sobre catalizadores empleados por distintos autores para la realización de pirólisis diversos tipos de biomasa.
- Activación del catalizador elegido para llevar a cabo las reacciones catalíticas.
- Integrar físicamente el reactor secundario de lecho fijo en línea con el lecho primario fluidizado.
- Pruebas previas con distintas cantidades de catalizador, para determinar la cantidad limitante que se puede usar en la experimentación.
- Experimentación previa a distintas temperaturas del lecho catalítico para asegurar un buen control de la temperatura.
- Identificación y cuantificación de los compuestos presentes en los gases productos mediante la realización de análisis cromatográficos.
- Separación de cada una de las fases del líquido obtenido.
- Estudio de las propiedades físico químicas de estas fases como por ejemplo: contenido en agua, poder calorífico, viscosidad, densidad.
- Conclusiones acerca de los resultados obtenidos.

Este documento está estructurado en memoria y anexos. En la memoria se presenta una síntesis del trabajo realizado a lo largo del proyecto mientras que en los anexos se estructura toda la información necesaria para completar y/o ampliar lo expuesto en la memoria para facilitar la comprensión de este trabajo.

Tras este apartado de “Introducción y Objetivos”, la memoria se compone de una sección de “Antecedentes” (síntesis de un estudio bibliográfico que enmarca desde la problemática medioambiental hasta el estado de la investigación sobre la utilización de un catalizador para el craqueo catalítico de los compuestos existentes en el vapor de pirólisis) seguida por la descripción de los “Materiales y método experimental”. Los datos obtenidos en la fase experimental se analizan en detalle en la sección “Resultados”. Por último, el apartado “Resumen/Conclusiones” del proyecto muestra lo extraído de este trabajo, acompañado de los posibles “Trabajos Futuros” que darían continuación a esta investigación.

2. ANTECEDENTES.

El lodo de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales EDAR, constituye un residuo de origen biológico. Debe ser tratado convenientemente para garantizar que las vías de evacuación del mismo minimizan los efectos nocivos sobre el medio ambiente. Debido a la variabilidad de las características de las aguas residuales, el lodo es un tipo de residuo bastante heterogéneo tanto física como químicamente. La Directiva 91/271/CEE ha obligado a los estados miembros a instalar EDAR en los núcleos urbanos que cumplen unas determinadas características, trayendo consigo una mayor generación de lodos. A raíz de esta directiva, ha entrado en vigor en España, el II Plan Nacional de Lodos de Depuradora, **II PNLD (2007-2015)**, que expone en el mismo las vías de gestión de lodos tal y como se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Objetivos cuantitativos (%) de la gestión del lodo de EDAR para el año 2015.

Vía de gestión	Porcentaje de la producción de lodo que se debe gestionar en 2015
Aplicación a suelos agrícolas	67%
Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización	18%
Incineración	3%
Depósito en vertedero	12%
Correcta gestión ambiental de las cenizas de incineración	100%

La problemática asociada a estos residuos radica tanto en los compuestos potencialmente peligrosos que albergan (metales, nutrientes, compuestos orgánicos, agentes patógenos) como en el incremento en su producción. Por ello es importante encontrar opciones de valorización de este residuo.

El proceso de pirólisis entraría como una vía de gestión de este residuo dentro del 18% donde están englobados los otros tipos de valorización. La pirólisis (Anexo I.3) consiste en la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte.

Durante este proceso se generan tres productos [7]: gas de pirólisis, líquido de pirólisis y residuo carbonoso o char. El rango de temperaturas usado oscila entre los 500 y 900 °C. La pirólisis busca la eficiencia energética mediante la generación de compuestos químicos secundarios y/o calor. Entre las ventajas de la pirólisis frente a otros procesos termoquímicos está la de producir un líquido susceptible de ser usado como biocombustible cuyo transporte y almacenamiento es menos problemático que el de un combustible gaseoso.

Existen varios tipos de pirólisis (Anexo I.3) dependiendo de factores como la temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, etc. El presente PFC se ha centrado en la pirólisis rápida que es el proceso que se lleva estudiando en el GPT, por ser el mejor tratamiento para optimizar el rendimiento a líquido (producto de interés), frente a la obtención de otros productos como los gases no condensables y el residuo sólido carbonoso. Por ello, la pirólisis rápida de biomasa ha suscitado un considerable interés [8].

El líquido obtenido de la pirólisis rápida convencional (sin aplicación de catalizador) de los lodos EDAR, es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos y agua. Algunos autores como Pokorna et al [9], Iguanzo et al [10] y Jindarom et al [11], determinaron que, al igual que ocurre en los líquidos de pirólisis procedentes de residuos forestales, el producto líquido de la pirólisis de lodos de EDAR se separa en dos fases, una acuosa y otra rica en compuestos orgánicos y con un PCS alto. En algunos de los casos se ha intuido la presencia de hasta tres fases [12]. Debido a que la fase orgánica tiene un poder calorífico medio-alto puede ser usado como combustible. Además del PCS, el líquido de pirólisis debe cumplir otra serie de propiedades para su uso como combustible [13].

Dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos, se han llevado a cabo diversos estudios sobre pirólisis de lodos [6], [12] (Anexo I.3). Se han estudiado diversas variables de operación que pueden ser modificadas (temperatura, caudal de nitrógeno, caudal de sólido, tipo de lodo), buscando como objetivo maximizar y mejorar el líquido de pirólisis. Por ello ha surgido la necesidad de buscar otras alternativas para una posible mejora del líquido. Una de ellas puede ser la aplicación de catalizadores en el proceso ya sea introduciendo el catalizador en el lecho primario (fluidizado) o en un lecho fijo secundario situado a continuación.

Así pues, ante la posibilidad de utilizar un catalizador para conseguir la mejora en las propiedades del líquido, se ha llevado a cabo una exhaustiva revisión bibliográfica sobre pirólisis catalítica de lodos o de otros tipos de biomasa en sistemas experimentales semejantes, en los que se han utilizado diferentes tipos de catalizadores que se exponen detalladamente en el Anexo I. Es conocido por diversos autores [11], [14], que además, de otros muchos compuestos, los lodos EDAR tienen un elevado contenido en ácidos grasos. Por ello, con el uso de los catalizadores en la pirólisis de estos lodos, se busca transformar estos compuestos en cadenas de hidrocarburos alifáticos mediante su desoxigenación. A continuación, se citan algunas de las investigaciones encontradas más relevantes y que han servido de apoyo durante la realización del proyecto.

Diversos autores aseguran que mediante la pirólisis catalítica de grasas se obtiene un líquido de pirólisis con una alta presencia de hidrocarburos alifáticos y propiedades similares al diesel. *Maher et Al* [14], detalla con precisión diversos estudios que se han realizado acerca de la pirólisis de materias primas ricas en triglicéridos para la producción de combustibles y productos químicos de valor añadido mediante una fuente renovable. Mostrando como la pirólisis de triglicéridos tiene lugar de una manera efectiva mediante el uso de la alúmina como catalizador.

Vonghia et al [3] han investigado el mecanismo de desoxigenación de triglicéridos a hidrocarburos alifáticos en un reactor de lecho fijo sobre alúmina activada a 450 °C en la pirólisis de aceite de colza. Según *Vonghia*, la alúmina activada es un catalizador efectivo para la descarboxilación de ácidos grasos a presión atmosférica y a 450 °C y ha sido usado fundamentalmente para la obtención de alcanos y alquenos. *Boocock et al* [4], se centra en la obtención de hidrocarburos. Los lípidos existentes en el lodo, han sido extraídos con tolueno, para luego ser pirolizados a 450 °C sobre alúmina activada y a presión atmosférica. Los productos líquidos fueron una mezcla que contenían mayoritariamente alcanos. A pesar de que varias alternativas fueron sopesadas antes de elegir la gamma-alúmina como catalizador, el hecho de que ésta resultó efectiva para conseguir un aumento en la relación H/C de los líquidos de

pirólisis, y además su relativamente bajo coste, propició su uso por parte de estos autores.

En la mayoría de estas investigaciones, se ha llevado a cabo la pirólisis catalítica en el reactor primario. Solamente en Li Hong-yu et al [15] y M.I. Nokkosmäki et al [16], han llevado a cabo el reformado de los gases procedentes del lecho primario en un reactor secundario. En este caso, la biomasa pirolizada ha sido serrín a temperaturas de 390°C a 550°C utilizando como catalizadores zeolitas y ZnO respectivamente.

Con estas y otras investigaciones [17], [18], [19] se cree que al pirolizar catalíticamente el lodo con alúmina activada se conseguirá aumentar la proporción de la fase ligera orgánica de alto poder calorífico y proveniente de las grasas o extractivos del lodo. Este aumento podría deberse a que los compuestos presentes en la fase orgánica viscosa se convertirían en hidrocarburos alifáticos y migrarían a la fase superior.

Con este objetivo fundamental, se ha optado por la γ -alúmina activada para estudiar la posibilidad de mejora los gases y vapores procedentes del reactor de lecho fluidizado en el que se produce la pirólisis de lodos de EDAR. Dichos gases y vapores se harán pasar en continuo a través de un reactor de lecho fijo donde se coloca la alúmina.

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este apartado se describen los materiales y equipos utilizados en la elaboración de este proyecto y el procedimiento experimental seguido, para finalizar con la presentación de las variables de operación y respuesta estudiadas, así como los experimentos planificados para ellas.

3.1. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas utilizadas en la realización de este proyecto son: el lodo de EDAR, la arena y la gamma-alúmina (catalizador). A continuación se detallan los aspectos más relevantes de cada una de ellas.

➤ Lodo EDAR.

La materia prima utilizada como alimentación del lecho fluidizado en los experimentos es lodo procedente de la Estación Depuradora de Aguas Residuales urbana de Madrid-Sur. Se trata de un lodo espesado, deshidratado, estabilizado por digestión anaerobia y secado térmicamente. En las tablas 2, 3 y 4 se incluyen el análisis elemental, el análisis inmediato y la determinación del poder calorífico del lodo utilizado en la fase experimental respectivamente. El proceso de preparación de la alimentación aparece descrito en el Anexo II.5

Tabla 2. Análisis inmediato de los lodos procedentes de Madrid Sur

	Norma analítica	% peso
Humedad	ISO-589-1981	6,6
Cenizas	ISO-1171-1976	41,3
Volátiles	ISO-5623-1974	46,1
Carbono fijo	Por diferencia	6,0

Tabla 3. Análisis elemental de los lodos procedentes de Madrid Sur.

	Norma analítica	% peso
Carbono	Carlo Erba 1108	27,7
Hidrógeno *	Carlo Erba 1108	4,4
Nitrógeno	Carlo Erba 1108	3,9
Azufre	Carlo Erba 1108	0,8

* El porcentaje de hidrógeno incluye el hidrógeno presente en la humedad

Tabla 4. Poderes caloríficos de los lodos procedentes de Madrid Sur.

	Norma analítica	Unidades	Valor
P.C. S	ASTM D-3286-96	MJ/Kg	11,9
P.C. I	ASTM D-3286-96	MJ/Kg	10,8

➤ Arena

La arena lavada constituye un sólido inerte formado por sílice (SiO₂) empleado como material inerte en la mezcla con el catalizador en aquellos experimentos en los que la alúmina se diluye con la arena.

➤ Alúmina

El catalizador empleado es la gamma-alúmina. En el Anexo II.3 pueden verse las Tablas V, VI y VII que muestran su composición química, la distribución del diámetro de partícula y alguna de las propiedades extraídas del análisis de porosimetría de mercurio. La activación del catalizador se ha realizado mediante su calcinación a 600 °C durante 3 horas como se muestra en el Anexo IV.2.

3.2. PUESTA EN MARCHA.

Este proyecto, surge del interés del grupo de procesos termoquímicos en combinar, la pirólisis de lodo de EDAR en un reactor primario de lecho fluidizado, con la catálisis de los gases y vapores generados en este proceso mediante un reactor secundario de lecho fijo situado tras el lecho fluidizado. Con el estudio del uso del catalizador ha sido necesario poner a punto un nuevo reactor catalítico de lecho fijo.

El nuevo reactor es de una sección de tubo similar a la del reactor del lecho fluidizado, para mantener una velocidad de flujo análoga. La longitud del reactor se ha adecuado a longitudes usadas por otro autores como Nokkomaski et al [16] que utilizan un reactor de lecho fijo de 10 cm de longitud. Dicho montaje sería similar a poner el lecho catalítico en el freeboard del reactor. Al ser la alternativa de montar un nuevo reactor más sencilla que modificar el reactor de lecho fluidizado, se ha optado por diseñar este lecho secundario.

En la Figura 1 se muestra con detalle el reactor de lecho fijo.

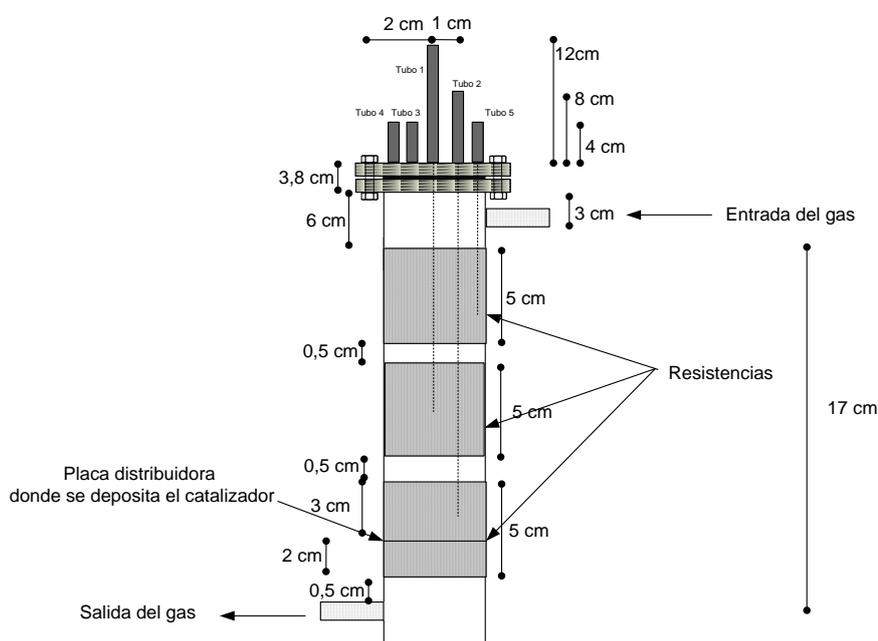


Figura 1. Reactor de lecho fijo

Puesto que en los reactores de lecho fijo es difícil conseguir un buen control de la temperatura [20], se ha realizado un estudio previo de perfiles de temperatura para asegurarse, en la medida de lo posible, que se obtiene un control eficiente de la

temperatura (ver Figuras III.2, III.3, III.4 y III.5 en Anexo III). Mediante este estudio se ha comprobado experimentalmente que no van a existir grandes oscilaciones de temperatura en el reactor de lecho fijo. Cada resistencia del reactor se ha asociado a un controlador PDI independiente para regular con eficacia el calentamiento del lecho fijo catalítico.

En este reactor de lecho fijo se va a colocar el catalizador, en este caso alúmina. En algunos experimentos, como se verá más adelante, sólo se utilizará arena (inerte) o la combinación de alúmina y arena.

3.3 PLANTA EXPERIMENTAL.

Los experimentos se realizaron en una planta experimental a escala de laboratorio (1 kg/h) equipada con un reactor de lecho fluidizado que opera a presión atmosférica, donde se llevó a cabo la reacción de pirólisis del lodo propiamente dicha y un reactor secundario de lecho fijo colocado tras el filtro en caliente, donde se deposita el catalizador. Dicha planta pertenece al GPT donde se han realizado trabajos anteriores del grupo. El esquema general de la planta se muestra en la Figura 2.

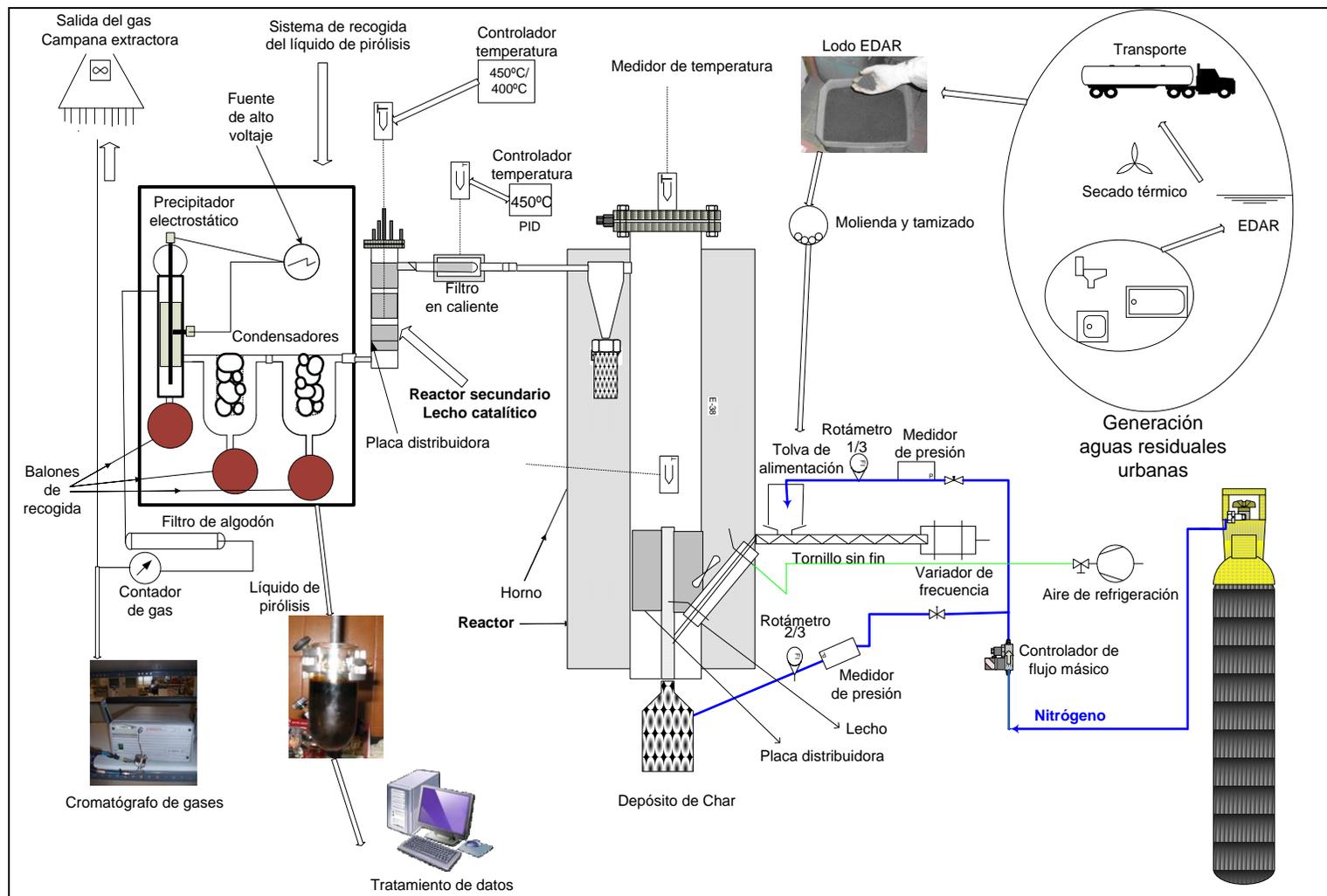


Figura 2. Planta experimental de lecho fluidizado y lecho fijo a escala de laboratorio

La alimentación en continuo del caudal de lodo se ha realizado mediante una tolva de tornillo sinfín conectada al reactor de lecho fluidizado que está situado dentro de un horno eléctrico para controlar la temperatura del proceso. En la parte inferior del reactor se sitúa el depósito central, recolector del sólido que rebosa del lecho donde se introduce char procedente de otro experimento que se ha realizado en las mismas condiciones de temperatura. En la parte superior, los gases generados en el proceso de pirolisis pasan, en primer lugar, por un ciclón donde precipitan algunas partículas y por un filtro en caliente para evitar que las partículas más pequeñas del sólido salgan al exterior.

Tras el filtro en caliente, se acopla el reactor secundario de lecho fijo donde se sitúa el catalizador. A continuación, se conectan dos condensadores enfriados con hielo con dos balones de vidrio sujetos a su parte inferior que recolectan los condensados de la corriente gaseosa. A la salida del segundo condensador se coloca un precipitador electrostático para purificar la corriente gaseosa y otro balón en su parte inferior para el condensado. La suma de lo recogido en los tres balones es el rendimiento a líquido a pirolisis del proceso. Por último se coloca un filtro de algodón para evitar el paso de alguna traza.

La medida del volumen de gas generado en cada experimento se realiza mediante un contador volumétrico instalado tras el filtro de algodón. Para medir en continuo la composición del gas de salida, se coloca tras el filtro un microcromatógrafo. Una vez acabado el experimento, el líquido de pirolisis recogido en los balones de vidrio, se guarda en nevera debidamente etiquetado. En el Anexo II, se describen más ampliamente tanto los componentes como el funcionamiento de los equipos.

3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El trabajo experimental del proyecto se divide en diferentes etapas que se numeran a continuación. En el Anexo IV se amplían con más detalle cada una de estas etapas.

3.4.1 Preparación del lodo EDAR y del catalizador.

El lodo se recibe como un agregado de partículas con una amplia distribución de tamaño. Por ello, el lodo de depuradora se ha tratado previamente antes de alimentarse al reactor de lecho fluidizado. Dicho tratamiento ha consistido en la molienda del lodo y un posterior tamizado para conseguir el tamaño requerido, (250-500 μm) de acuerdo a lo establecido en estudios anteriores del grupo [21].

Por otro lado, el catalizador ha sido calcinado para su activación, en la mufla a 600°C durante tres horas, previamente a su utilización [22]. Tras la calcinación, el catalizador se guarda en un recipiente cerrado para evitar su rehidratación.

3.4.2 Procedimiento experimental para la realización de los experimentos de pirólisis.

Para la preparación de un experimento y su seguimiento, deben realizarse una serie de pasos que se explican detalladamente en el Anexo IV, correspondiente a los pasos 2 al 20. Estos pasos incluyen todo el montaje y preparación de la planta, así como la actuación a seguir durante el transcurso del experimento para la toma de los datos necesaria. En la Figura 3 se representan en un diagrama de Gantt cada una de estas

tareas de forma resumida. En total, son necesarias 20 horas para llevar a cabo un experimento estándar (120 minutos de duración).

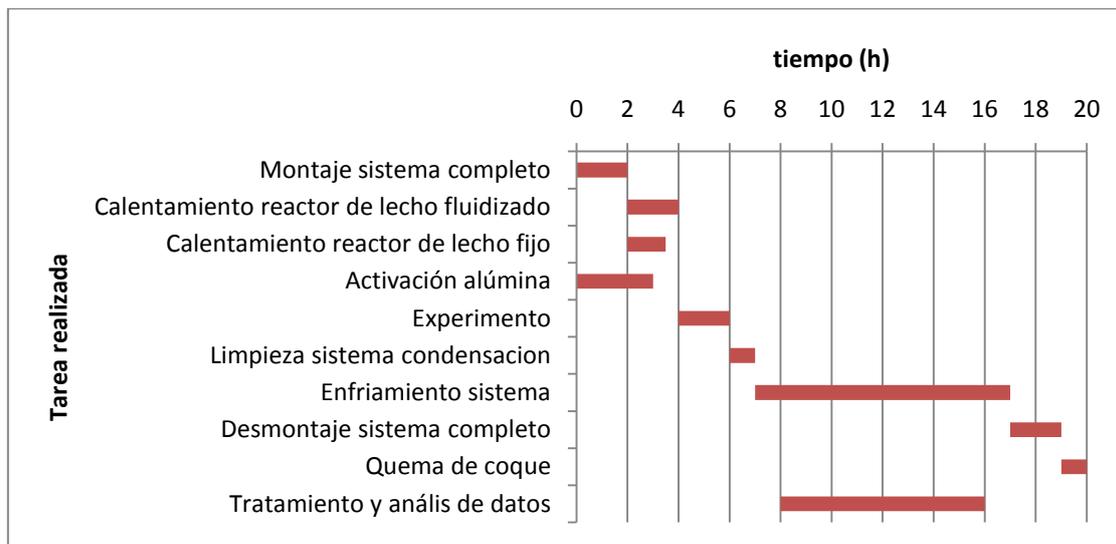


Figura 3. Diagrama de Gantt de las tareas que componen un experimento

3.5 CONDICIONES DE OPERACIÓN.

A continuación se presenta una tabla con las condiciones de operación y los valores de éstas que van a ser aplicadas en los distintos experimentos planificados.

Tabla 5. Relación de condiciones de operación

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Caudal de nitrógeno en c.n.*	4,4 dm ³ /min
Caudal de sólido alimentado*	6,0 g/min
Temperatura del lecho de pirólisis(Tp)*	Tp = 450° C / Tp = 550 °C
Temperatura del lecho catalítico (Tc)	Tc = 400° C / Tc =500 °C
Cantidad de catalizador (g) y altura del lecho (cm)	0 g de catalizador y H _{lecho} = 10 cm
	97,3 g de catalizador y H _{lecho} = 5cm
	97,3 g de catalizador+163,7 g de arena y H _{lecho} = 10 cm
	194,6 g / H _{lecho} = 10cm

* Fijadas por el GPT en investigaciones previas [21]

3.6 VARIABLES RESPUESTA.

Para establecer las variables respuesta de interés se ha tenido en cuenta el principal objetivo de este Proyecto, que es conseguir la mejora de las propiedades del líquido de pirólisis para su posible posterior uso como combustible. No obstante, en el proceso de pirólisis, también se obtienen otros productos como el gas y el sólido (char). Así pues, las variables respuesta estudiadas para los experimentos se presentan en la Tabla 6 divididas según las fracciones producto: sólido (char), líquido y gas. En el

Anexo IV se presentan con más detalle (método utilizado para su obtención y unidades de cada una de ellas).

Tabla 6. Relación de variables respuesta para cada fracción producto

Fracción producto		Variable respuesta (unidades)
SÓLIDO		Rendimiento a fracción sólida, η_{char} (%)
		Poder calorífico superior, PCS_{char} (kJ/kg)
LÍQUIDO	<i>Fase orgánica</i>	Rendimiento a fracción líquida, η_{liq} (%)
		Rendimiento a fase orgánica, η_{fo} (g/100glodo)
		Contenido en agua, CA_{fo} (% peso)
		Densidad, ρ_{fo} , (kg/dm ³) y (°API)
		Viscosidad cinemática, v , (cST)
		Análisis elemental (%)
		Poder calorífico superior PCS_{fo} (kJ/kg)
	Composición química	
	<i>Fase acuosa</i>	Rendimiento a fracción líquida, η_{liq} (%)
		Rendimiento a fase acuosa, η_{fa} (g/100glodo)
		Contenido en agua, CA_{fa} (% peso)
		Densidad, ρ_{fa} , (kg/dm ³)
		pH
		Contenido amoniacal (mg NH ₃ /l)
GAS		Rendimiento a fracción gas, η_{gas} (%)
		Composición del gas, (% v)
		Poder calorífico inferior, PCI_{gas} (kcal/m ³ N)

3.7 PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS.

Con la serie de experimentos planificados se pretende fundamentalmente estudiar el efecto que el uso de diversas cantidades de catalizador en el lecho fijo, pueden tener sobre el líquido de pirólisis finalmente obtenido. A su vez, en este estudio se han usado distintas temperaturas del lecho de pirólisis (lecho primario fluidizado) y del lecho fijo secundario catalítico emparejadas según los extremos de los rangos mostrados en la Tabla 5.

En la Tabla V.1 del Anexo V se muestran todos los experimentos realizados. Algunos de ellos fueron desechados por diversos motivos tal y como se explica en el Anexo V. Las réplicas han sido realizadas para calcular el coeficiente de variabilidad y la desviación estándar existente en los resultados obtenidos en la experimentación. Los experimentos tuvieron una duración de 120 minutos. En la figura 4 se ve desglosada la tanda de experimentos realizada utilizados para la discusión de los resultados.

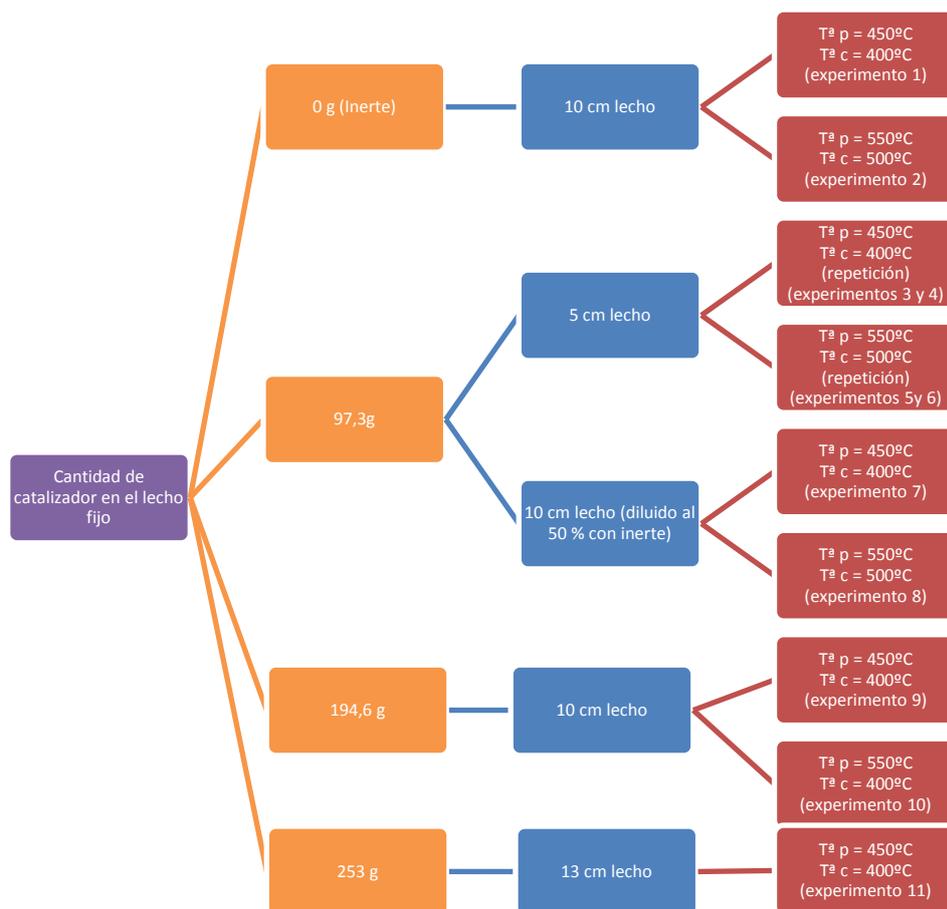


Figura 4. Experimentos realizados

Además de estos experimentos, se realizó un experimento previo realizado a temperaturas intermedias para observar si el catalizador tenía algún efecto sobre las propiedades del líquido. Al observarse una clara influencia positiva en la separación de las fases respecto a investigaciones previas del GPT [23], se decidió proseguir con la investigación. También se realizó un experimento adicional para ver la existencia de control difusional como se verá en el apartado 4.5 de resultados.

4. RESULTADOS

En este apartado se exponen los resultados obtenidos a lo largo de la fase experimental de este proyecto. Dada la diversidad de variables respuesta objeto de estudio, para facilitar el análisis y comprensión de resultados, se va a presentar de la siguiente manera. En un primer apartado, se estudia la influencia de la temperatura de pirólisis en el lecho fluidizado, la temperatura del lecho fijo catalítico y la cantidad de catalizador sobre los productos obtenidos: sólido, líquido y gas.

En el siguiente apartado se estudian propiedades de los productos por separado (sólido, líquido y gas) donde se razona y discute a tenor de los resultados experimentales, la influencia de las variables de operación sobre las variables respuesta a estudiar respecto a los productos de pirólisis de lodos EDAR. De la fracción líquida, se ha realizado un estudio en profundidad por ser el producto en el que se centra el interés de este estudio. Para una mejor comprensión, el estudio del líquido de pirólisis se ha realizado desglosándolo en tres partes: estudio de la presencia de fases en el líquido, para pasar luego a analizar la fase orgánica y la fase acuosa que se han encontrado al determinar la distribución de fases del líquido.

Finalmente se presentan tres apartados: la deposición de coque sobre la gamma-alúmina, la relación entre el WHSV y variables como el rendimiento a líquido y gas, y el control difusional.

Con los experimentos replicados (números 3, 4, 5 y 6) se van a hallar los coeficientes de variabilidad y la desviación estándar. De esta forma, se podrá cuantificar el error experimental, y razonar con mayor rigor científico la influencia de las condiciones operacionales sobre las variables de estudio.

4.1 RENDIMIENTO A SÓLIDO, GAS, LÍQUIDO Y COQUE

En este apartado se va a discutir la posible influencia de las temperaturas de ambos reactores y la cantidad de catalizador (así como el efecto de diluirlo en un inerte, arena lavada) en los rendimientos a los productos generados en el proceso de pirólisis de lodos EDAR: sólido, gas y líquido. El rendimiento a coque se utiliza para cerrar el balance de materia. Por otro lado, el rendimiento a gas se calcula por diferencia con los anteriores.

El estudio de la influencia de las condiciones operacionales sobre el rendimiento a sólido y gas, es de vital importancia en este estudio. El rendimiento a sólido únicamente está influenciado por el proceso de pirólisis en el reactor de lecho fluidizado. La coincidencia en los resultados de las réplicas y los valores obtenidos en experimentos previos del GPT [21], [23] realizados en las mismas condiciones en el lecho fluidizado, garantizará la validez de los resultados. Por otro lado, el estudio del gas producido en la pirólisis en el lecho fluidizado y del craqueo catalítico al que se ve sometido en el reactor de lecho fijo, se realiza desde el punto de vista de su composición. Un estado constante de la misma es el indicio fundamental para ratificar que la actividad de la gamma-alúmina a lo largo del experimento se mantiene constante.

En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a rendimientos de los distintos productos en cada uno de los experimentos realizados:

Tabla 7. Resultados de rendimientos a gas, líquido, char y coque

Nºexp	Tp [°C]	Tc [°C]	Cantidad alúmina [g]	H _{lecho} [cm]	η _{gas} [%]	η _{líq} [%]	η _{char} [%]	η _{coque} [%]
1	450	400	0(100%arena)	10	11,3	33	55,7	0
2	550	500	0(100%arena)	10	15,4	33,6	51	0
3	450	400	97,3 ^{a)}	5	14,2	28,8	55,5	1,5
4	450	400	97,3 ^{a)}	5	16,7	27,5	54,8	1
Desviación. Estándar					1,7	0,9	0,4	0,3
Coeficiente de Variabilidad					11,4	3,4	0,8	26,7
5	550	500	97,3 ^{b)}	5	21	27,8	49,7	1,5
6	550	500	97,3 ^{b)}	5	16,7	30,4	51,2	1,7
Desviación Estándar					3,0	1,8	1,0	0,1
Coeficiente de Variabilidad					18,0	6,0	1,9	8,3
7	450	400	97,3 +arena 50%	10	11,5	30	55,9	2,6
8	550	500	97,3 +arena 50%	10	18,3	29	51,4	1,3
9	450	400	194,6	10	15,9	26,8	54,6	2,7
10	550	500	194,6	10	17,6	26,4	53	3
11	450	400	253	13	19,6	22,7	55,2	2,5

a) Repeticiones

4.1.1. Estudio de la influencia de la cantidad de alúmina a Tp=450°C y Tc=400°C

Si se representa gráficamente la influencia de la cantidad de catalizador y de la temperatura en los rendimientos a los distintos productos se obtiene la Figura 4:

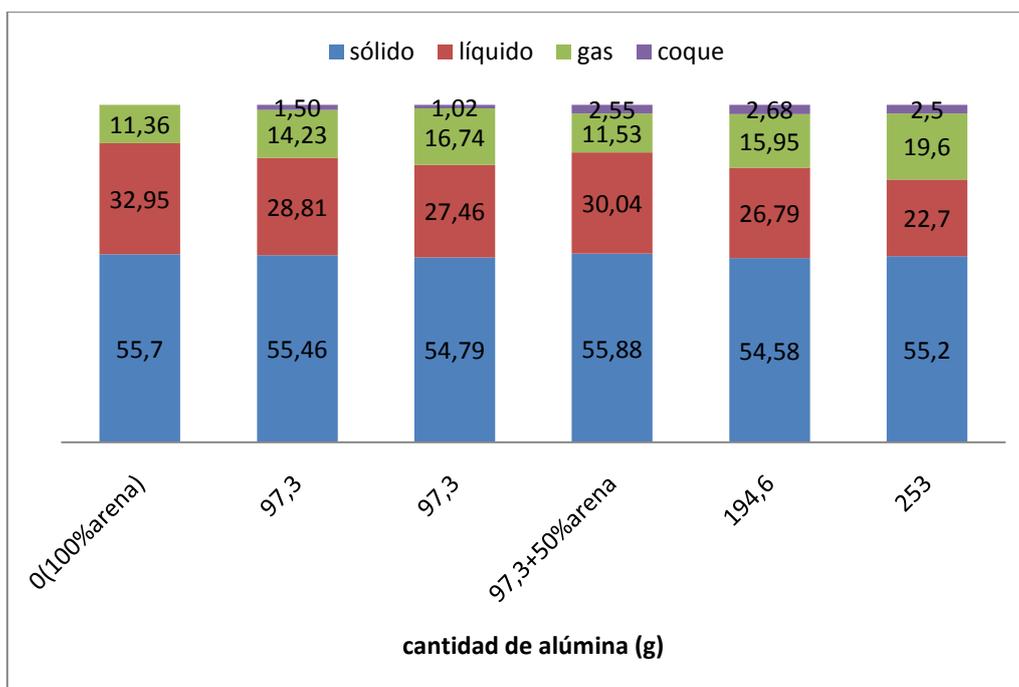


Figura 4. Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos a Tp =450°C y Tc = 400°C vs cantidad de alúmina utilizada en el lecho fijo secundario.

En este caso, el rendimiento a gas oscila entre un 11% y un 20% respecto al lodo que se alimenta. A estas temperaturas, se llega a obtener menos gas cuando no existe catalizador que a altas temperaturas donde el mínimo era de un 15%, ya que a bajas temperaturas no se ven tan favorecidas las reacciones de craqueo y la producción del gas es menor. Puede observarse, como al usar más catalizador, el rendimiento a gas aumenta, ya que la alúmina favorece las reacciones de craqueo.

Por otro lado, y como es lógico si la cantidad de gas aumenta, este incremento va en detrimento del líquido, que oscila entre unos valores del 33% y 22. Uno de los objetivos de la investigación radica en buscar un compromiso entre esta disminución del rendimiento líquido y el beneficio en las propiedades físico-químicas de éste para su posible uso como combustible.

4.1.2. Estudio de la influencia de la cantidad de alúmina a $T_p=550^\circ\text{C}$ y $T_c=500^\circ\text{C}$

En la Figura 5 se representa los rendimientos a los productos obtenidos para las distintas cantidades de alúmina usadas, cuando los experimentos se realizan a $T_p=550^\circ\text{C}$ y $T_c=500^\circ\text{C}$:

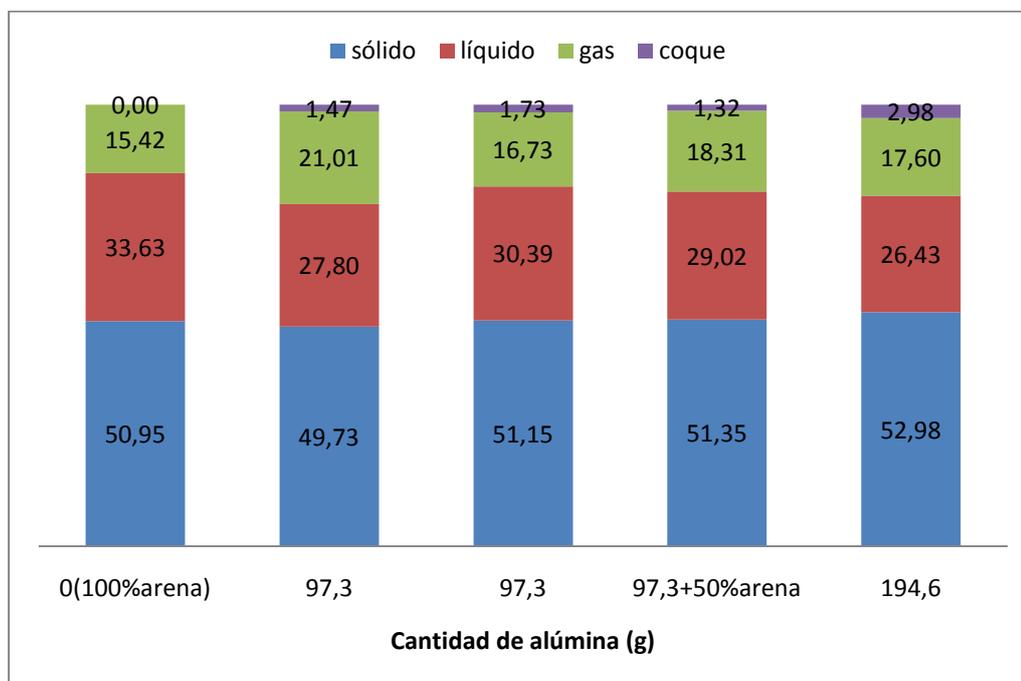


Figura 5. Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos a $T_p=550^\circ\text{C}$ y $T_c=500^\circ\text{C}$ vs cantidad de alúmina utilizada en el lecho fijo secundario.

Como se puede observar en la Figura 5, el rendimiento a sólido es prácticamente constante al depender únicamente de las condiciones en el lecho fluidizado. El rendimiento a gas oscila entre un 15 % y un 20 % respecto al lodo alimentado. Se constata que la introducción de catalizador supone un aumento del mismo respecto a un experimento realizado en condiciones inertes en el lecho catalítico. Respecto al efecto de diluir el catalizador con arena usando la cantidad de 97,3 gramos de catalizador, se puede concluir a la vista de los resultados que no tiene una influencia significativa. No se aprecia sin embargo que, al aumentar la cantidad de gamma-alúmina en el lecho catalítico pasando de un lecho puro de 5 cm a uno de 10 cm (194,6 gramos de

catalizador), exista un aumento significativo en la cantidad de gas para las temperaturas estudiadas.

Por tanto, utilizando gamma-alúmina a esta temperatura, se ha comprobado un aumento en la corriente gaseosa, que ha ido en mayor o menor medida en detrimento del líquido de pirólisis obtenido. No obstante, la disminución de la cantidad de líquido no es muy significativa, alcanzando su máxima diferencia para el lecho catalítico de 10 cm donde el rendimiento baja en torno al 6-7 %.

El rendimiento a líquido adquiere unos valores entre 33,6% y 26, 4%. Por investigaciones previas [23] se sabe que en condiciones no catalíticas para temperaturas cercanas a 550 °C en el lecho fluidizado es cuando mayor rendimiento a líquido se obtiene. Dicho rendimiento tiende a disminuir con el uso del lecho catalítico, acentuándose cuando se usa la máxima cantidad de catalizador, 194,6 gramos. El efecto del uso del inerte (arena) observado para esta variable respuesta no es muy significativo. En apartados posteriores se procederá a discutir si esta variación en el rendimiento a líquido, va acompañada de una mejora en la homogeneidad y propiedades fisicoquímicas del líquido obtenido.

Así pues, en cuanto a resultados obtenidos para los rendimientos a sólido, líquido y gas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ A ambas temperaturas, la producción de sólido se mantiene constante y es mayor a temperaturas más bajas del lecho fluidizado, ya que a temperaturas más altas se consigue mayor conversión de lodo. Los resultados obtenidos han coincidido con los realizados en investigaciones previas del GPT en el que sólo se utilizaba el lecho fluidizado [23]. Este aspecto ha servido para corroborar que el proceso de pirólisis en el lecho fluidizado se ha realizado correctamente, y las condiciones operacionales diseñadas (4,4 dm³ (CN)/min, 6 g/min de alimentación de lodo y la temperatura de pirólisis), asegurando que la reacción de pirólisis dentro del reactor ha transcurrido del mismo modo en todos los experimentos. Por lo tanto, se puede asumir que las variaciones que puedan llegar a observarse en el producto líquido y en sus propiedades serán debidas únicamente a las modificaciones introducidas en el reactor de lecho fijo y no a la propia reacción de pirólisis.
- ✓ El rendimiento a gas, a ambas temperaturas, aumenta al incrementar la cantidad de catalizador en detrimento del líquido. Esto se podría explicar, como ya se ha comentado anteriormente, a que el catalizador favorece las reacciones de craqueo, aumentando de esta manera la cantidad de gas generado. Esta variación es más significativa a bajas temperaturas ($T_p=450^\circ\text{C}$ y $T_c=400^\circ\text{C}$). Esto concuerda con las referencias bibliográficas consultadas, la gamma-alúmina tiene un mejor funcionamiento en torno a 450 °C [24].
- ✓ El rendimiento a líquido es menor a ambas temperaturas con el uso del catalizador respecto a los experimentos en los que no se usa, pero a temperaturas de $T_p=550^\circ\text{C}$ y $T_c=500^\circ\text{C}$, este rendimiento a líquido es mayor que a temperaturas de $T_p=450^\circ\text{C}$ y $T_c=400$.

4.2 PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS

En este apartado se va a analizar y discutir los resultados obtenidos en el proceso de pirólisis de lodo por separado. Discutiendo algunas de las propiedades físico-químicas más importantes.

4.2.1 Sólido

Se ha realizado un estudio para relacionar el rendimiento a char con la conversión del lodo, y el poder calorífico del char. El PCS del sólido da una idea de la energía contenido en el lodo, que no se ha podido transformar durante la pirólisis al líquido y el gas. En la Figura 6 se puede observar esta variación:

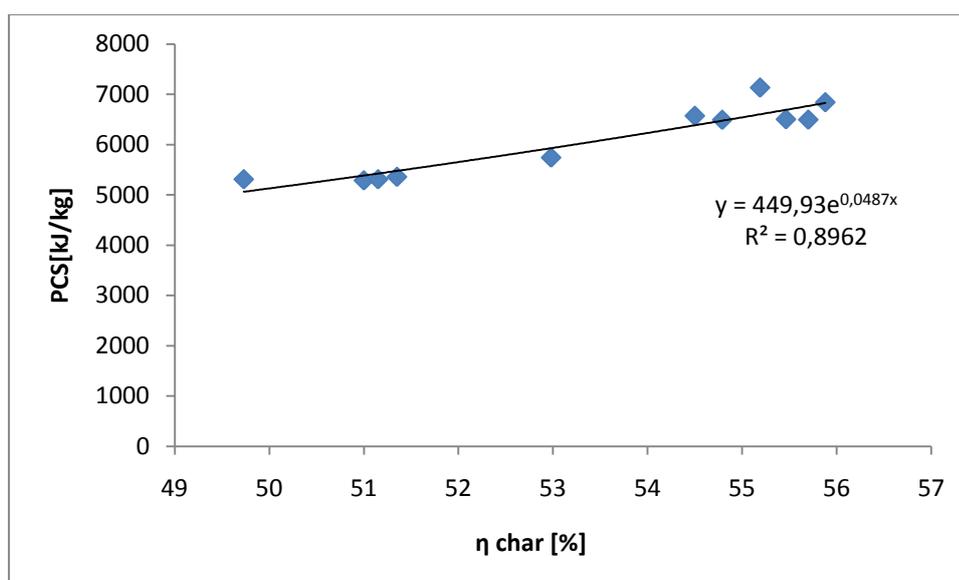


Figura 6. Rendimiento a char frente a poder calorífico del char.

Cuanto mayor es el rendimiento a sólido, mayor es su poder calorífico. Es decir, la conversión del lodo a temperaturas bajas es menor, que a temperaturas altas, lo que se traduce en un menor poder calorífico del char resultante. El rendimiento a char obtenido es relativamente alto respecto al obtenido con otros tipos de biomasa, sobre todo de origen forestal, debido al alto contenido cenizas de la materia prima. Por ejemplo, Demiral et al [25] que ha trabajado en pirólisis de bagazo y residuo de oliva, obtiene valores de rendimiento a char en torno a un 25%. En el caso del lodo EDAR debido a su alto contenido en cenizas, se obtiene un rendimiento a sólido máximo del 60 % con un PCS en torno a 7000 kJ/kg char.

4.2.2 Gas

La fracción gaseosa de los productos que salen del reactor secundario está compuesta por los gases no condensables (GNC) formados, fundamentalmente, durante el transcurso de las reacciones de craqueo secundarias. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la medida de las concentraciones del gas pueden no ser exclusivamente el resultado de las reacciones de craqueo [26], [27], ya que los productos gaseosos puros resultantes experimentan reacciones en fase gas entre ellos mismos

Mediante el análisis de la evolución de la composición de los gases generados durante el experimento se pueden observar dos cosas:

➤ Estabilidad del proceso catalítico:

Con la evolución de la composición de los gases generados durante el experimento, se ha comprobado si existe o no desactivación del catalizador. Si la composición de cada uno de los gases de salida permanece constante, se puede concluir que el catalizador no se ha desactivado por deposición de coque. Si existiera algún tipo de desactivación, la composición de los gases variaría en algún momento del experimento (véase Anexo V Figuras V.6 a la V.16), se representa esta composición a lo largo del tiempo del experimento. Se puede observar en ellas, que cada uno de los gases tienden a estabilizarse conforme se llega al estado estacionario, por tanto, se puede concluir que no existe desactivación del catalizador por deposición de coque durante el experimento.

➤ Influencia de las condiciones operacionales en la composición y el PCI del gas

Se ha estudiado la influencia de la temperatura del lecho fluidizado (T_p) y del reactor catalítico (T_c) así como la cantidad de catalizador en la composición de los gases producto (el resto de composición hasta el 100% corresponde al N_2 , usado como agente fluidizante) y en el PCI promedio de los gases

En la Figura 7 se representa la influencia del catalizador en la composición de los gases de salida para T_p de 550 °C y T_c de 500°C:

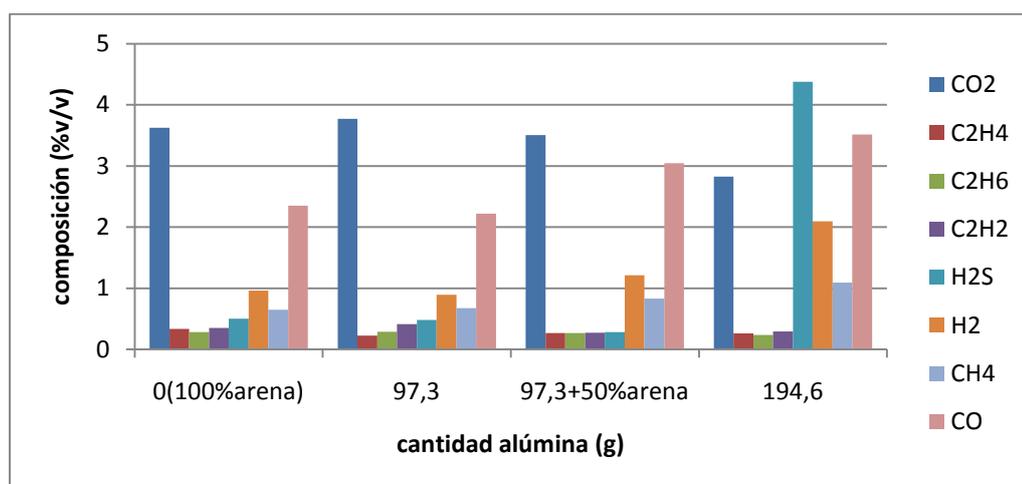


Figura 7. Composición del gas producto vs la cantidad de alúmina para $T_p=550^\circ\text{C}$ y $T_c=500^\circ\text{C}$.

Se puede observar como el porcentaje de CO_2 se mantiene prácticamente constante con la introducción de la alúmina, siendo no relevante el efecto de la dilución con la arena. No obstante, cuando se aumenta la cantidad de catalizador, el tanto por cien de CO_2 se ve disminuido. El porcentaje del grupo C_2H_n , apenas es significativo y se mantiene prácticamente invariable ante la presencia del catalizador.

Por otro lado, cabe destacar la variación del H_2S desde aproximadamente un 0,3% durante los experimentos sin alúmina y con 97,3g hasta un aumento al 4,5% en su porcentaje cuando se utiliza un lecho de 194,6 gramos de alúmina. En este sentido, el H_2 presente a la salida cuando existe tal cantidad de catalizador también es más elevada que en los otros casos.

El tanto por cien de CO y de CH₄ también tiene su punto álgido cuando se usa la máxima cantidad de alúmina, a pesar de que esta variación apenas es comparable a la sufrida por el H₂S

Por otro lado, para Tp de 450 °C y Tc de 400 °C se representa en la Figura 8 la influencia del catalizador en la composición del gas:

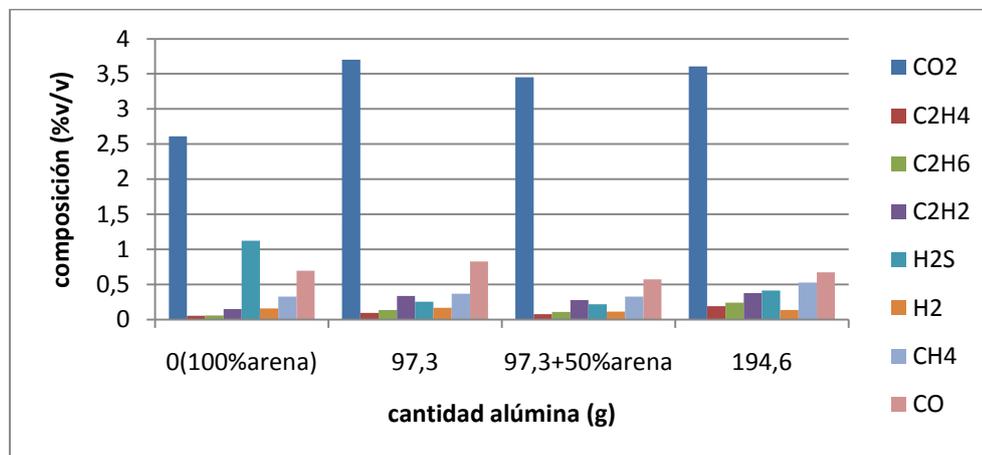


Figura8. Composición del gas producto vs la cantidad de alúmina para Tp=450°C y Tc =400°C

En este caso se observa como la composición del CO₂ está muy por encima de la de los demás, entre un 2,5% y 3,5% frente a un 1% de máximo para el resto. Además, la composición del H₂S no es tan elevada y, al contrario que a la temperatura de 500°C en el lecho catalítico, esa composición tiende a disminuir conforme se aumenta la cantidad de catalizador. Esto podría deberse a que la alúmina, a la temperatura de 400°C en el lecho, tiende a retener el azufre que proviene en la pirólisis, y la proporción que sale de sulfhídrico a la salida es menor. Por otro lado, en este caso, la cantidad de H₂ se mantiene prácticamente constante, sin estar influenciada por la cantidad de catalizador.

Respecto al PCI del gas, en la Figura 9 se representa el PCI promedio a las distintas temperaturas de trabajo en función de la cantidad de alúmina.

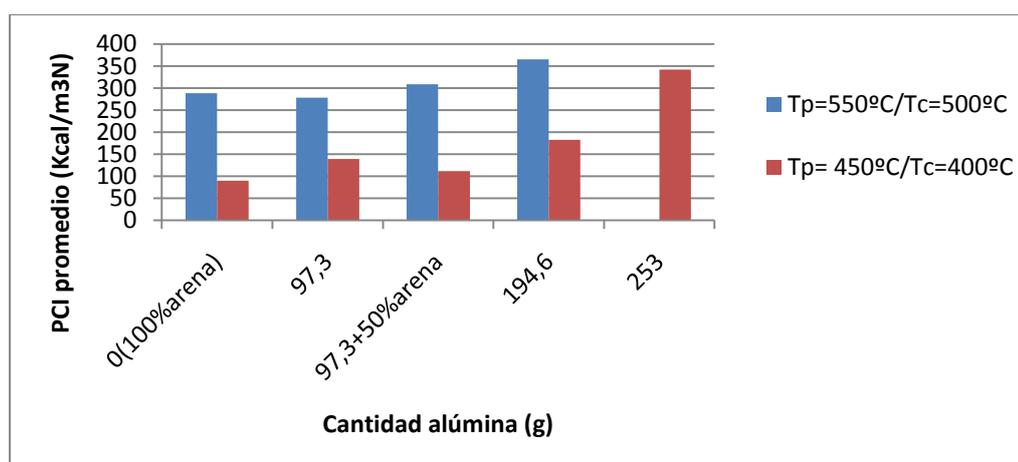


Figura 9. PCI promedio a las diferentes temperaturas vs a la cantidad de alúmina.

Se puede observar a ambas temperaturas (exceptuando el efecto de la dilución a temperaturas bajas) que al incrementar la cantidad de catalizador, se eleva el PCI del gas. Esto es debido a que al aumentar la cantidad de alúmina, aumentan las cantidades

de CO y CH₄, que junto con el H₂ y los compuestos C₂H_n, son los gases que más PCI aportan. Además, a temperaturas elevadas, el PCI es más alto ya que se produce un incremento en la proporción de CO, CH₄ e H₂ y una disminución en la de CO₂. Este aumento de la proporción de estos gases podría deberse a que la alúmina favorezca la producción de estos gases en reacciones secundarias de craqueo a partir de los productos primarios de pirolisis.

El mayor valor de PCI se obtiene a T_p=550°C y T_c=500°C con una cantidad de alúmina de 194,6 g correspondiente a 370 kcal/m³N. Este valor de PCI, es un valor real del gas, incluido el nitrógeno. Si calculamos este valor en base libre de nitrógeno, teniendo en cuenta que el nitrógeno es aproximadamente un 90% del volumen total de gases, el PCI en base libre de nitrógeno sería de 3700 kcal/m³N (100% volumen total-90% volumen nitrógeno=10% volumen sin nitrógeno). Comparando ahora sí con bibliografía, según estudios realizados en el GPT, el PCI de un gas de pirólisis en lecho fluidizado a las mismas condiciones (temperatura de lecho fluidizado de 550 °C y caudal de sólido alimentado de 6g/min) pero sin uso de catalizador, es de 3000 kcal/m³N [21]. Por lo que, según estos resultados parece que el proceso de pirolisis catalítica estudiado en este trabajo podría aumentar el PCI del gas en comparación con el proceso no catalítico. A una T_p=450°C, la diferencia aún es mayor usando la máxima cantidad de alúmina (253g) se obtiene un gas con un PCI de 3500 kcal/m³N, y según la bibliografía [21], el PCI a esta temperatura solamente alcanzaría un valor de 1000 kcal/m³N.

4.2.3 Líquido

Hasta el momento, se han analizado las propiedades del sólido y del líquido, obtenido. Como se ha podido comprobar, se puede asumir que los cambios que se vean en las propiedades del líquido de pirólisis, son debidas a los cambios producidos por el catalizador, y no por el proceso previo de pirólisis. Además, se ha comprobado que no existe desactivación del catalizador durante el desarrollo de los experimentos realizados. Por todo ello, las propiedades del líquido estudiadas que se van a exponer a continuación se han visto influenciadas mayoritariamente por la gamma-alúmina.

En este apartado se va a estudiar la influencia de las variables de operación: temperaturas del lecho fijo (T_c) y fluidizado (T_p) así como la cantidad de catalizador sobre algunas propiedades fisicoquímicas de interés. En los líquidos obtenidos, como se explicará a continuación, se han encontrado dos fases diferenciadas: la fase orgánica (interesante desde el punto de vista de su posible aplicación posterior como biocombustible) y la fase acuosa. Por esta razón, este apartado consta de: un análisis de la distribución de cada una de las fases, para luego exponer el estudio de las propiedades fisicoquímicas de cada una de las fases (fase orgánica y fase acuosa) por separado.

A. Estudio de la distribución de fases del líquido de pirolisis

El producto líquido obtenido en la pirolisis de lodo EDAR no es homogéneo sino que en él se produce una separación de fases casi inmediata. En investigaciones previas [23], sin aplicar ningún tipo de catalizador, el líquido obtenido constaba de dos fases orgánicas una ligera que se situaba en la parte superior, y una fase viscosa situada en el intermedio entre la fase ligera orgánica citada y la fase acuosa. En la experimentación realizada en el presente PFC con inerte en el lecho fijo, este resultado se ha mantenido. Sin embargo con la aplicación de la gamma-alúmina en el reactor de catálisis de lecho fijo se ha logrado una homogeneización mayor de las fases, pasando

de tener tres fases, como se habían obtenido hasta ahora, a tener dos claramente diferenciadas entre sí, mejorando algunas de las propiedades de la fase orgánica como se mostrará en posteriores apartados. Esto se debe probablemente a que los compuestos presentes en la fase orgánica viscosa se convierten en hidrocarburos alifáticos migrando a la fase superior. En las siguientes fotografías, se puede apreciar perfectamente el diferente aspecto de las fases obtenidas del líquido procedente de un experimento con catalizador con relación al obtenido sin catalizador:



Fotografía.1 Líquido de pirólisis obtenido sin el uso del catalizador (fotografía de la izquierda) y líquido de pirólisis obtenido con el uso del catalizador (fotografía de la derecha)

En la tabla 8 se muestran los rendimientos obtenidos de cada una de las fases en gramos por cada 100 gramos de lodo alimentados. Este valor se calcula, multiplicando el rendimiento volumétrico de cada una de las fases, por su densidad (rendimiento másico) y por el correspondiente rendimiento a líquido ($\eta_{fo} = \eta_{liq} * \eta_{foliq}$ y $\eta_{fa} = \eta_{liq} * \eta_{faliq}$).

Tabla 8 Rendimientos a fase orgánica y fase acuosa por cada 100 gramos de lodo.

Nº exp	Tp [°C]	Tc [°C]	Cantidad alúmina [g]	H _{lecho} [cm]	η_{liq} [%]	η_{foliq} [%]	η_{faliq} [%]	η_{fo} [g/100g lodo]	η_{fa} [g/100g lodo]
1	450	400	0(100% arena)	10	33,0	0,28	0,72	9,2	23,8
2	550	500	0(100% arena)	10	33,6	0,1	0,3	0,60	3,4 10,1
3	450	400	97,3 ^{a)}	5	28,8	0,36	0,64	10,4	18,4
4	450	400	97,3 ^{a)}	5	27,5	0,38	0,62	10,5	17,1
Desviación. Estándar					0,9	0,01	0,01	0	0,9
Coeficiente de Variabilidad					3,3	3,72	2,28	0,6	5,3
5	550	500	97,3 ^{b)}	5	27,8	0,36	0,64	10,0	17,8
6	550	500	97,3 ^{b)}	5	30,4	0,41	0,59	12,5	17,9
Desviación. Estándar					1,8	0,04	0,04	1,7	0
Coeficiente de Variabilidad					6,0	8,62	5,99	14,1	0,4
7	450	400	97,3 +arena 50%	10	30,0	0,42	0,58	12,6	17,4
8	550	500	97,3 +arena 50%	10	29,0	0,4	0,6	11,6	17,4
9	450	400	194,6	10	26,8	0,36	0,64	9,6	17,2
10	550	500	194,6	10	26,4	0,25	0,75	6,6	19,8
11	450	400	253	13	22,7	0,32	0,68	7,3	15,4

a)b) Repeticiones

A continuación, se estudia la influencia de la temperatura y de la cantidad de catalizador sobre el rendimiento a cada una de las fases obtenidas.

- Fase orgánica:

En la fase orgánica del líquido de pirólisis predominan los compuestos más apolares, siendo la fase que interesa desde el punto de vista de su posible aplicación como combustible. En la Figura 8 se muestra el rendimiento a fase orgánica del líquido obtenido al usar distintas cantidades de catalizador y distintos valores de temperatura:

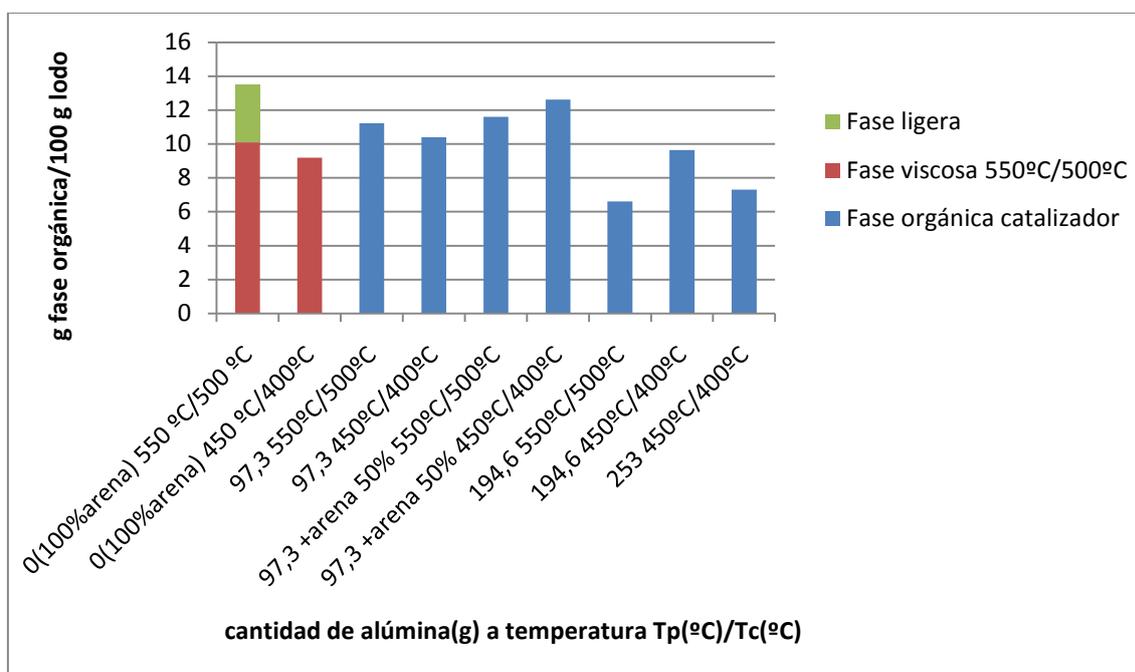


Figura 8. Rendimiento a fase orgánica en las condiciones de temperatura de cada experimento vs la cantidad de catalizador.

Tal y como puede observarse, en los experimentos en los que no se usa el catalizador, el rendimiento a la fase viscosa a ambas temperaturas es similar (hay menos a 450°C porque hay menos rendimiento a líquido), mientras que a una temperatura de pirólisis de 550 °C se forma una fase ligera orgánica debido a que a estas temperaturas existe un mayor craqueo de las cadenas pesadas.

Por otra parte, a temperaturas elevadas, la introducción de la alúmina, aumenta la cantidad de fase orgánica respecto a la fase viscosa del experimento sin catalizador. No obstante, al proseguir con el aumento en la cantidad de alúmina, se observa claramente como la cantidad de esta fase disminuye drásticamente de tener 12,5 g fase orgánica/100 g de lodo usando 97,3 gramos de alúmina hasta 6 g fase orgánica/100 g de lodo utilizando 194,6 gramos de alúmina.

A temperaturas bajas, el uso de la alúmina aumenta la cantidad de fase orgánica de un 9,2 g de fase orgánica/100 g usando 97,3g a un 10,4 g/100g de lodo utilizando 194,6 g de alúmina. En este caso, el efecto de la dilución es notable, ya que provoca un aumento hasta el 12,6 g de fase orgánica/100 g de lodo, siendo éste el valor máximo que se alcanza en todo el grupo de experimentos. Al usar la arena, el catalizador no está tan compactado y se distribuye de una manera más efectiva. Se logra liberar más centros

activos de la alúmina para realizar la reacción de catálisis favoreciendo una mayor cantidad de fase orgánica a temperaturas bajas.

Por consiguiente, se puede concluir, que las condiciones más idóneas para aumentar la cantidad de fase orgánica en el líquido de pirólisis, es trabajar a temperaturas bajas en los lechos con una cantidad intermedia (97,3 g) de alúmina diluida con arena

- Fase acuosa:

La fase acuosa, es la fase mayoritaria rica en compuestos polares y por tanto es soluble en disolventes de alta polaridad como el agua. A pesar de carecer de importancia como combustible debido a su contenido en agua, también es importante su estudio para una posible aplicación como fertilizante dado su alto contenido en compuestos nitrogenados. En la Figura 9 se representa la variación del rendimiento a la fase acuosa según la cantidad de alúmina empleada y las temperaturas de trabajo usadas

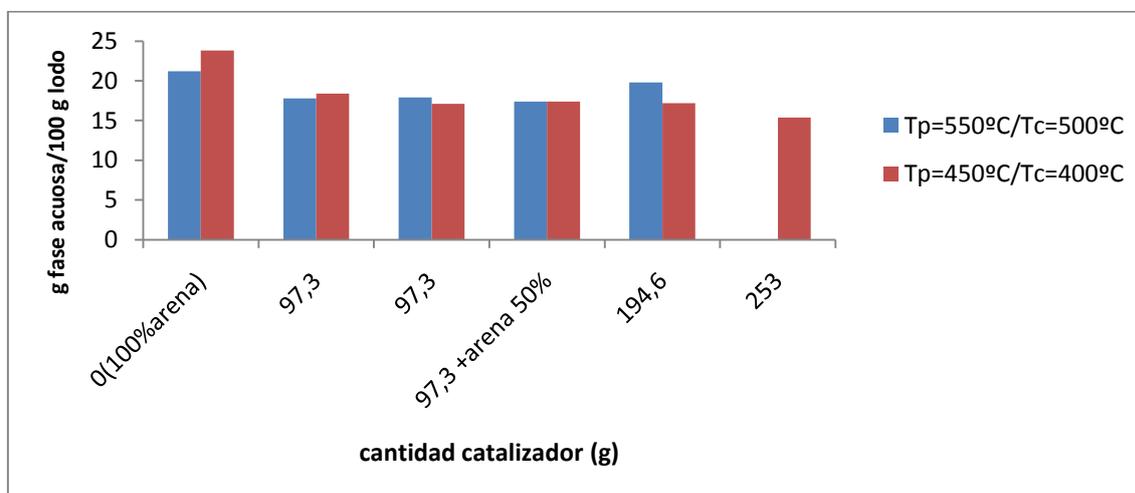


Figura 9. Rendimiento a fase orgánica en las condiciones de temperatura de cada experimento vs la cantidad de catalizador.

Como se puede observar, la cantidad de fase acuosa disminuye al usar la alúmina a ambas temperaturas respecto al experimento realizado en ausencia del catalizador en el que sólo se usa la arena, este aspecto se puede relacionar con el aumento de la fase orgánica. Además, el efecto de la dilución apenas es significativo a diferencia de lo que ocurre con la fase orgánica. Otra consecuencia es que al aumentar la cantidad de catalizador, la cantidad de fase acuosa se ve aumentada a temperaturas de 500 °C en el lecho catalítico, mientras que a temperaturas de 400°C su tendencia es a disminuir.

Además, visualmente también se aprecian diferencias significativas según las temperaturas de trabajo como se observa en la Fotografía V.2 del Anexo V.

En resumen, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ A las temperaturas estudiadas, la introducción del catalizador, respecto al experimento en el que sólo existe arena, produce un aumento en la cantidad de fase orgánica (se pasa de 9,2 g de fase orgánica/100 g de lodo a 10,3 g de fase orgánica/100 g de lodo) y una disminución de la

fase acuosa de 23,8 g fase acuosa/100 g lodo alimentado a 18,4 g fase acuosa/100 g lodo).

- ✓ El efecto de la dilución con arena es importante en lo que se refiere a la fase orgánica, ya que a la fase acuosa apenas le influye. Este efecto es notable a temperaturas de 400°C en el lecho donde se llega a alcanzar un máximo de cantidad de fase orgánica (12,6 g fase orgánica/100 g de lodo alimentado).
- ✓ Al usar más cantidad de catalizador, la fase orgánica, a ambas temperaturas, tiende a disminuir, al igual que le pasa a la fase acuosa pero sólo a temperaturas bajas. Por el contrario, a temperaturas altas, la cantidad de fase acuosa se comporta de forma antagónica, aumentando su cantidad conforme se aumenta la cantidad de alúmina en el lecho.
- ✓ Además, cabe destacar las grandes diferencias visuales apreciadas entre la fase orgánica y la fase acuosa. Una es de color marrón-negruzco (fase orgánica) y la otra es de color amarillento-anaranjado. Asimismo, se separan de una forma notoria permaneciendo la fase orgánica por encima de la acuosa. Esta última, tiene un aspecto más acuoso, quedando constancia de la polaridad de esta fase frente a la apolaridad de la orgánica, provocando una mejor separación.

B. Propiedades de la fase orgánica

En este apartado se estudian propiedades de la fase orgánica del líquido de pirólisis como el contenido en agua, la densidad, la viscosidad, el análisis elemental, su PCS y su composición química.

➤ Contenido en agua

El contenido en agua de la fase orgánica es un parámetro muy importante dentro del estudio de los líquidos de pirólisis puesto que determina en gran medida su uso posterior como biocombustible. Los líquidos de pirólisis presentan agua en su composición. Este agua proviene tanto del lodo como de las reacciones pirolíticas que se dan en el reactor. Según Piskorz et al (1986) [28], la formación de agua se debe fundamentalmente a la separación de los grupos funcionales de los compuestos constituyentes de los alquitranes. Esta variable es relevante ya que un elevado porcentaje del contenido en agua reduce la eficiencia de la combustión. Esta afirmación se basa en que si gran parte del calor liberado se tiene que usar para evaporar el agua, no se puede aprovechar en la citada combustión. El estudio del contenido en agua presente en el líquido de pirólisis interesa si a éste se le pudiera dar un uso como biocombustible.

Los valores de la cantidad de agua presentes en la fase orgánica del líquido obtenido en cada uno de los experimentos se representan gráficamente en la Figura 10:

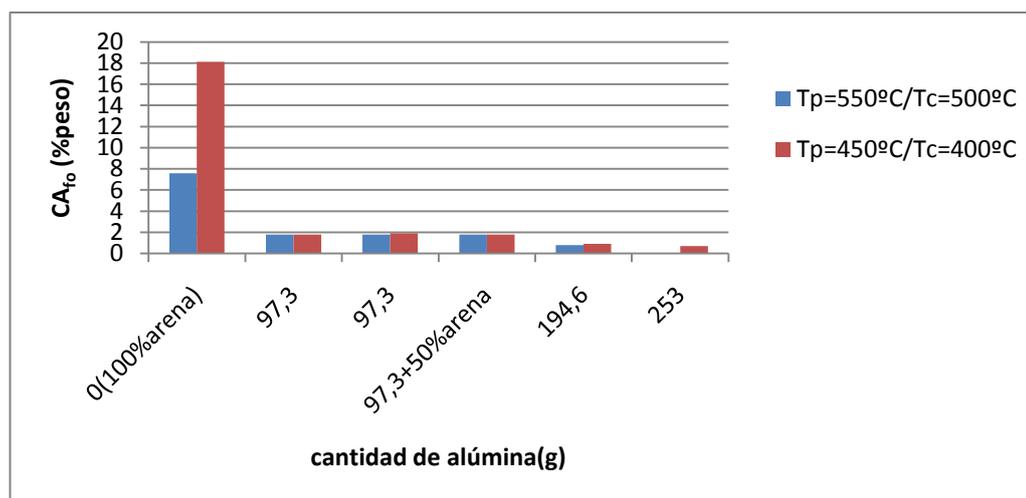


Figura 10. Contenido en agua de la fase orgánica vs la cantidad de catalizador a las condiciones de temperatura de cada experimento.

Se puede observar como al aumentar la cantidad de catalizador, el contenido en agua disminuye hasta hacerse cercana a cero, debido a la capacidad de desoxigenación que presenta la gamma-alúmina. Por ejemplo, se obtienen valores de un 18,11 % peso de agua en experimentos en los que no se usa catalizador, reduciéndose hasta valores de 0,7 usando la máxima cantidad de alúmina (253 g). De esta forma, se podrán llegar a obtener valores de PCS muy elevados como se verá más adelante.

➤ Densidad

La densidad es otro parámetro a estudiar dentro de las propiedades de un líquido de pirólisis. Se ha calculado las distintas densidades a la temperatura de 15,6°C para realizar el posterior cálculo a densidad específica o relativa la cual se mide en grados API. En el Anexo V se presentan los valores de densidad en grados API. Se obtienen valores de hasta 20,6 grados API usando cantidades elevadas de alúmina (194,6 g). Según la clasificación de los grados API [24], nos encontramos ante un crudo pesado. Este crudo es el que comúnmente se usa para calderas.

➤ Viscosidad

La viscosidad de un combustible es un parámetro a destacar ya que es importante a la hora del bombeo y de la inyección del combustible [29].

Se ha calculado la viscosidad cinemática de cada una de las muestras según la Ecuación IV.4 del Anexo IV a partir de la viscosidad dinámica y de la densidad medidas experimentalmente. Los valores se presentan en la Tabla V.9 del Anexo V. Si estos datos se representan gráficamente, se obtiene la Figura 11:

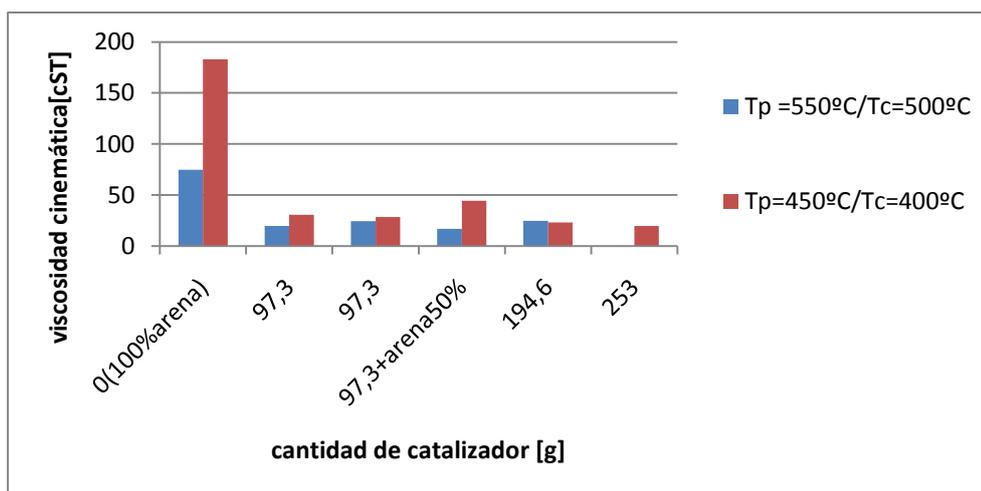


Figura 11. Viscosidad de la fase orgánica en función de la cantidad de catalizador y la temperatura.

En la Figura 11 se observa una mayor viscosidad del líquido de pirólisis en el lecho de arena inerte para T_p de 450 °C (74,8 cST) que para T_p de 550 °C (183 cST). Este efecto de la temperatura en la fluidez de los líquidos de pirólisis fue observado por autores como Shen y Zhang [30] y Park et al [31] que explican que a temperaturas altas hay mayor craqueo y se producen compuestos de menor peso molecular lo que conlleva una disminución de la viscosidad.

A efectos de la cantidad de catalizador, se aprecia: que existe una ligera tendencia a aumentar la viscosidad 550 °C conforme se usa más catalizador, siguiendo a 450 °C una tendencia contraria. Con estos resultados se observa que la cantidad de catalizador para una misma temperatura no influye significativamente en la viscosidad de la fase orgánica.

Si comparamos con los valores típicos de un Diesel convencional que suele estar en torno a 2,20 cSt a 40°C, [24], los valores de viscosidad que se han obtenido en torno a los 20 cSt son ligeramente elevados según la normativa ASTM.

➤ Análisis elemental

El análisis elemental de la fase orgánica informa sobre el contenido en carbono e hidrógeno presente en el líquido de pirolisis siendo este un aspecto fundamental para caracterizar cualquier tipo de biocombustible.

Cabe destacar la relación H/C y O/C. Interesa, desde un punto de vista de su aplicación como combustible, que la relación H/C sea lo más alta posible ya que esto indica un alto contenido en hidrocarburos alifáticos. Por otra parte, interesa que el ratio O/C sea lo más baja posible señalando hacia una fracción no muy elevada de compuestos polares. En las Tablas V.13 y V.14 del Anexo V se presentan los datos de la relación H/C y O/C de la fase orgánica de Madrid-Sur sin alúmina y con alúmina respectivamente. La relación H/C adquiere valores de 1,48 y el ratio O/C de 0,014.

A la vista de los resultados, se puede observar la relación O/C ha disminuido significativamente debido posiblemente a que el catalizador provoca la desoxigenación de los compuestos hacia la formación de cadenas alifáticas [3]. También cabe destacar el aumento en la relación H/C.

➤ PCS

El poder calorífico superior es una de las características más importantes a la hora evaluar la calidad combustible de la fase orgánica, ya que no se puede perder de vista que el objetivo intrínseco de cualquier proceso de valorización energética es la densificación y transformación de la energía presente en el material de partida (lodo EDAR) en un producto resultante aprovechable energéticamente. En el caso de la fase orgánica obtenido en la pirolisis catalítica de lodos EDAR estudiada en este trabajo, su bajo contenido en agua y su alto poder calorífico cercano al de un diesel convencional, son los valores fundamentales para apostar por su uso como biocombustible.

En las Gráficas V.24 y V.25 del Anexo V se representa el rendimiento energético de la fase orgánica (obtenido multiplicando el PCS de la fase orgánica por el rendimiento a fase orgánica del líquido) frente a la cantidad de catalizador a ambas temperaturas. En estas gráficas se puede observar que, la tendencia del rendimiento energético a fase orgánica en función de la cantidad de catalizador es la misma: con inerte tenemos el menor valor, mientras que conforme aumentamos la cantidad de catalizador, el rendimiento energético va aumentando, cuyo máximo corresponde con la altura de lecho de 5 cm, es decir, una cantidad de catalizador de 97,3 g. A partir de ese valor, el rendimiento energético va disminuyendo. Por tanto, la cantidad de energía que se almacena en el líquido de pirólisis no es mayor tanto más cuanto la cantidad de catalizador es más elevada, sino que alcanza un valor máximo en el intervalo de cantidad de catalizador estudiado.

Por otro lado, el rango de valores del PCS se encuentra entre los 38000 y los 42000 kJ/kg de lodo alimentado. Se puede observar en la Tabla V.15 del Anexo V, que el PCS no sigue una tendencia clara respecto a la influencia de catalizador y temperatura. Esto concuerda con lo encontrado por otros autores como Domínguez et al [32] y Kim y Parker [33], donde se expone que el PCS de la fase orgánica tras la eliminación del contenido en agua (semejante a esta fase orgánica donde el contenido en agua es prácticamente cero) obtenida bajo diferentes condiciones fueron muy similares y prácticamente independiente de las condiciones de operación.

Además, también se ha representado en la Figura V.1 del Anexo V, las relaciones H/C y O/C de las muestras analizadas en el Diagrama de Van Krevelen. Como se puede observar, las fases orgánicas obtenidas se encuentran cercanas a la relación H/C y O/C del petróleo. Esto es un buen indicativo de que esta fase orgánica, además de cumplir otros requisitos, podría ser utilizada como combustible.

También se ha estudiado la estabilidad energético que posee esta fase a lo largo del tiempo, es decir, se ha observado si transcurridos 30 días desde que se midió el primer valor del PCS, este valor ha disminuido o no. En la Tabla V.16 del Anexo V se puede observar que el PCS de la fase orgánica mantiene su estabilidad en el tiempo (excepto los experimentos en los que no se ha utilizado gamma-alúmina). Esta estabilidad es debida al bajo contenido en agua de esta fase, así como su baja relación O/C. El mantenimiento del PCS de la fase orgánica es una conclusión muy interesante de cara a su almacenamiento y posterior utilización como combustible, ya que uno de los principales problemas de los líquidos de pirolisis de biomasa lignocelulósica es su falta de estabilidad [34]

➤ Composición química

Previamente a la identificación de los compuestos mediante el cromatógrafo de masas GC-FID, se ha realizado una extracción con hexano de la fase orgánica tal y como se explica en el Anexo IV, con el objetivo de conocer el porcentaje de los compuestos más apolares del líquido. Los resultados que se han obtenido se ven en la tabla V.17. del Anexo V. La solubilidad en hexano de la fase orgánica es mayor para los valores máximos de gamma-alúmina en el lecho fijo. Esto es debido a que la alúmina favorece la formación de cadenas alifáticas y compuestos apolares que son solubles en el hexano.

En las Figuras V.23 y V.24 del Anexo V se presentan las distribuciones por familias de compuestos de dos muestras en los que se usa la misma cantidad de alúmina (97,3g) para las dos temperaturas. Para T_p de 450°C y T_c de 450°C, la mayoría de los compuestos son nitrilos de cadena larga (pentadecanonitrilos, tetradecanonitrilos). También existen alifáticos como pentadecano, pentadeceno. Estos compuestos son más abundantes a temperaturas de pirólisis de 550 °C que a temperaturas de 450 °C ya que se devolatilizan compuestos y se producen gran numero de alifáticos. Se sabe por otras investigaciones [35] que si la temperatura de pirólisis aumenta, se favorecen las reacciones de formación de compuestos aromáticos y poliaromáticos.

Por otra parte también cabe destacar la presencia de esteroides, aunque la cantidad ha disminuido notablemente con el uso del catalizador en comparación con investigaciones previas del GPT [6]. A temperaturas de 550°C, éstos desaparecen ya que con alta temperatura, las reacciones de craqueo térmico se ven favorecidas, reaccionando los esteroides para formar compuestos de cadena más corta como alifáticos y aromáticos.

A $T_p=550^\circ\text{C}$ y $T_c= 500^\circ\text{C}$, existen más poliaromáticos (naftalenos, antracenos y fenantrenos) a pesar de que siguen existiendo nitrilos y cadenas alifáticas. Conforme aumenta la temperatura del proceso de pirólisis, crece tanto la presencia de aromáticos como de poliaromáticos. Atendiendo a lo citado por Kaminsky et al (1989) [36], esto se puede relacionar con la pérdida de grupos funcionales durante el proceso. Por otro lado, según Zhang et al (1998) [37], el aumento de compuestos poliaromáticos con la temperatura puede deberse a la reacción entre los aromáticos y las parafinas u olefinas. Este proceso puede generar compuestos aromáticos de elevado peso molecular que, seguidos de adiciones de acetileno y reacciones de ciclación, den lugar a poliaromáticos

C. Estudio de la fase acuosa

En este apartado se estudian propiedades de la fase acuosa del líquido de pirólisis como el contenido en agua, la densidad, la viscosidad, el pH y su contenido amoniacal.

Se trata de la fase mayoritaria. Siendo su principal componente el agua, su uso como combustible se descarta por sí mismo. Esta fase tiene un fuerte carácter básico, fundamentalmente debido a la presencia de compuestos nitrogenados como puede ser el amoníaco. La composición de la fase acuosa no ha sido muy estudiada. Por bibliografía se conoce que tiene gran cantidad de agua y una concentración de amoníaco de 39 g/dm³ [38]. Por su poder calorífico, esta fase no resulta interesante como combustible, pero se podría utilizar para la obtención de productos químicos de valor añadido tipo fertilizantes o aminoazúcares.

➤ Contenido en agua

El contenido en agua de esta fase, tal y como se observa en la Tabla V.19 del Anexo V, es muy elevado en comparación con el de la fase orgánica. Se han obtenido valores desde el 65% hasta un 80% en peso de contenido en agua. Esto explica su solubilidad en agua y que sean prácticamente miscibles al 100%.

➤ Densidad

La densidad de esta fase es muy parecida a la del agua ($1\text{kg}/\text{dm}^3$) tal y como se ve en la Tabla V.20 del Anexo V. Los valores se encuentran en un rango desde $1,01\text{kg}/\text{dm}^3$ a $1,04\text{kg}/\text{dm}^3$, todos ellos muy próximos a la unidad. Esta densidad explica la solubilidad y miscibilidad de esta fase en el agua.

➤ pH y contenido amoniacal

Dentro de las dos fases en las cuales se ha separado el líquido de pirólisis, el mayor contenido en compuestos nitrogenados se halla en la fase acuosa puesto que estos compuestos tienen un carácter marcadamente apolar. Se ha estudiado la influencia de la cantidad de alúmina y de la temperatura sobre el pH y el contenido en amoniacal de esta fase. En la tabla V.21 del Anexo V se muestran estos resultados. Si se representan gráficamente se obtiene la Figura 12 y Figura 13:

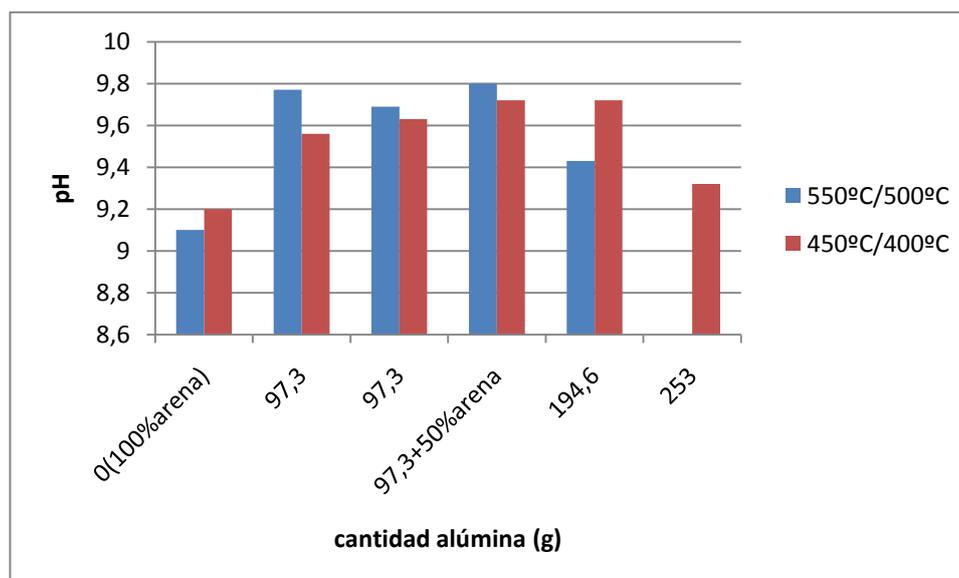


Figura 12. Representación del pH influenciado por la cantidad de catalizador y la temperatura

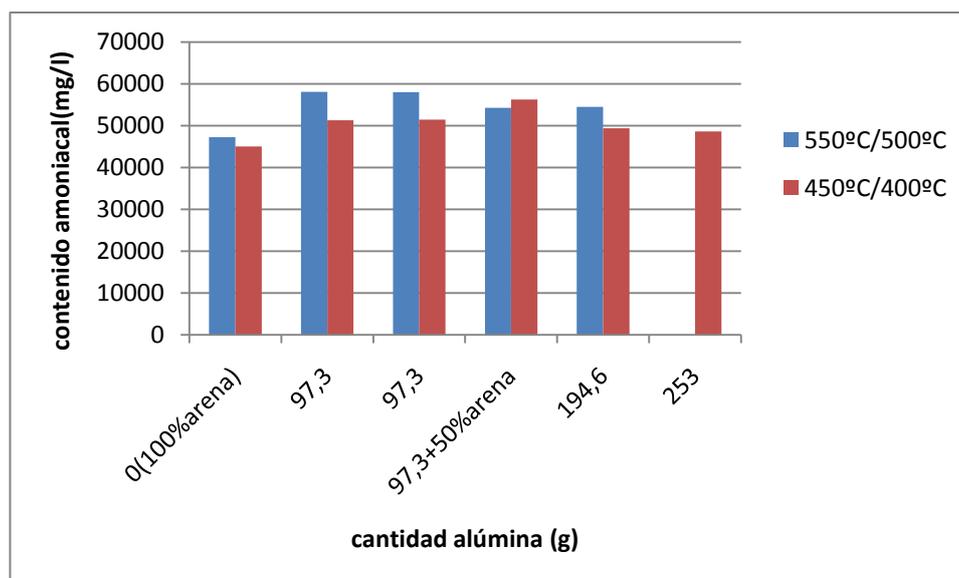


Figura 13. Representación del contenido amoniacal influenciado por la cantidad de catalizador y la temperatura

Tal y como se puede observar a ambas temperaturas, el contenido amoniacal sigue la misma tendencia que el pH, es decir, aumenta al introducir la alúmina en el lecho, pero disminuye a partir de una determinada cantidad de catalizador (se pasa de usar 97,3 g a 194,6 g). Además, y como lógicamente cabría esperar, a mayor valor del pH, mayor contenido amoniacal. El valor del pH de la fase acuosa toma unos valores entre 9 y 10. Estos valores se aproximan al valor de pH 9 determinado por Domínguez et al [39] en las fases acuosas del condensado recogido en la pirólisis de lodo húmedo a altas temperaturas (1000°C). Se trata de un valor de pH básico. Es debido a la presencia en el líquido de gran cantidad de compuestos nitrogenados, como el amoníaco [33] que provienen de la pirólisis de la fracción proteica del lodo (microorganismos utilizados en la depuración de las aguas). Esta es una de las principales diferencias con los líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica, los cuales suelen tener un pH estar entre 2 y 3.

El contenido en NH_3 de la fase acuosa es una variable que ha sido escasamente estudiada en los estudios de pirólisis de lodo realizados por la comunidad científica. Kaminsky et Kummer [36] obtuvieron un valor de contenido en amoníaco en la fase acuosa del líquido de pirólisis de lodos obtenido en un lecho fluidizado de 38900 mg/l a una temperatura de 620°C. Mientras que, en este trabajo, con el uso del catalizador, se obtiene a una temperatura inferior de 550 °C en el lecho fluidizado un valor de hasta 58000 mg/l, lo cual volvería a evidenciar que el uso del catalizador favorece la presencia de compuestos nitrogenados.

En otra investigación realizada en el GPT[40], se determinó que el contenido en amoníaco de la fase acuosa procedente del líquido de pirólisis (no catalítica) del lodo de Madrid-Sur (el usado para este Proyecto) a una temperatura de 450 °C era de 28220 mg/l. Mientras que al usar alúmina, en este trabajo se ha determinado un contenido en amoníaco de 51300 mg/l a esa misma temperatura. Por lo que se volvería a comprobar, como el uso del catalizador de algún modo favorece la presencia de compuestos nitrogenados en esta fase.

4.3 ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE COQUE

El cálculo del coque depositado en la gamma-alúmina es importante desde el punto de vista de su desactivación. Además del cálculo obtenido mediante el rendimiento a coque, se ha realizado una prueba por duplicado de variación de pesada en la mufla. Estos resultados se muestran en la Tabla V.22 del Anexo V. Si se representan gráficamente se obtiene la Figura 14

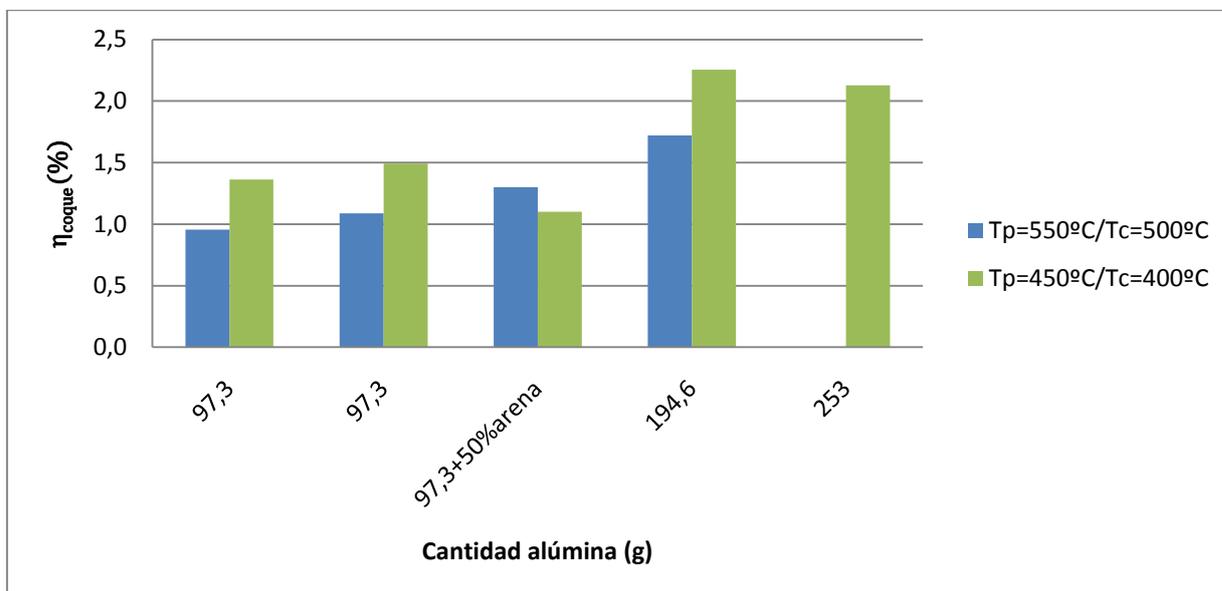


Figura 14. Gramos de coque depositados en la gamma-alúmina para las dos temperaturas del reactor de lecho fijo catalítico.

La cantidad de coque aumenta ligeramente al aumentar la cantidad de catalizador. Sin embargo el coque acumulado respecto a otras publicaciones [4] no es muy grande, aspecto que puede ser un indicio de que el catalizador sufre poca desactivación por deposición de coque en el proceso. Además según la comparativa de la Figura, se suele cumplir que hay más deposición de coque para 400 °C que para 500°C. Esto es un indicio de una mayor actividad catalítica a esta temperatura. Para los experimentos realizados a $T_p=550\text{ °C}$ y $T_c = 500\text{ °C}$, existe un mayor craqueo térmico llegando los compuestos más divididos y con menos tendencia a reaccionar con la gamma-alúmina. La gamma-alúmina según la bibliografía consultada se muestra a su vez más receptiva y funciona mejor en torno a temperaturas de 450 °C. La cantidad de coque aumenta en ambas temperaturas al aumentar la cantidad de catalizador.

4.4 ESTUDIO DEL WHSV

Un factor influyente igualmente en la estabilidad del catalizador y su resistencia a la desactivación es la cantidad de catalizador dispuesta para reformar el gas. Existe un parámetro que define esta relación denominado *weight hourly space velocity (WHSV)* y que relaciona el caudal másico de gas a tratar con el peso de catalizador según la Ecuación 5 presente en el Anexo IV.10.10.

En el caso de este proyecto se han obtenido diferentes WHSV que han sido calculados tras cada experimento ya que dependiendo de las condiciones operacionales variaba tanto el flujo másico de gas que entraba por el reactor de lecho fijo como los gramos de catalizador presentes en el mismo. En la tabla V.23 DEL Anexo V se

muestran tanto los datos de los rendimientos de los productos más importantes como el WHSV empleado en cada experimento. Tras la representación gráfica de estos datos se obtienen las Figuras 15 y 16

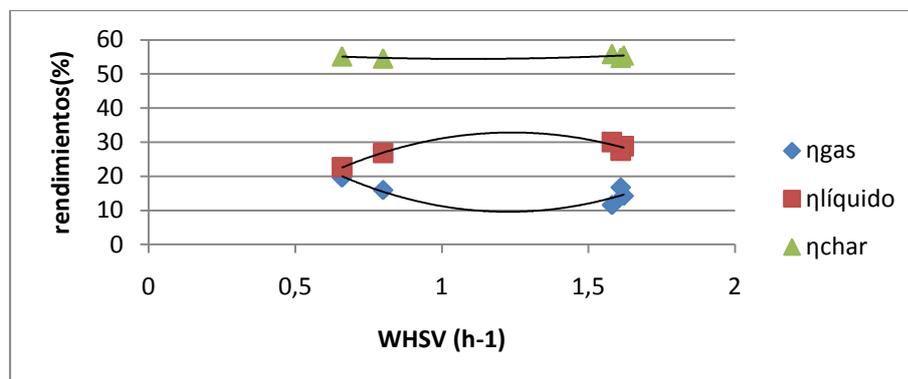


Figura 15 Evolución de los rendimientos de los productos del proceso de pirólisis respecto al WHSV a $T_p=450^{\circ}\text{C}$ y $T_c=400^{\circ}\text{C}$.

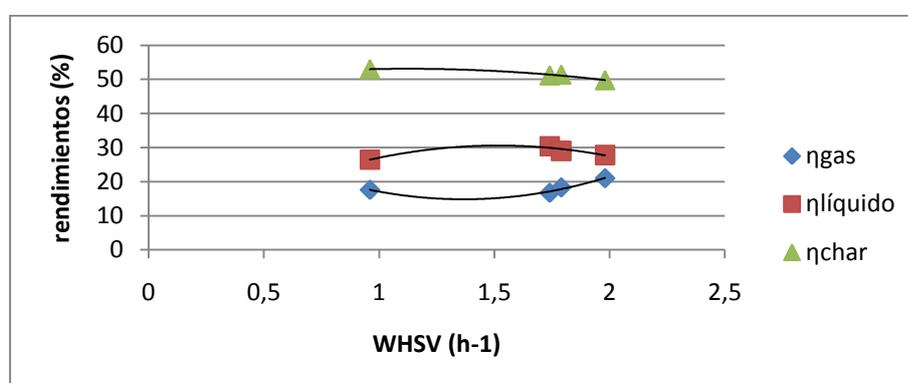


Figura 16. Evolución de los rendimientos de los productos del proceso de pirólisis respecto al WHSV a $T_p=550^{\circ}\text{C}$ y $T_c=500^{\circ}\text{C}$.

Respecto al rendimiento a líquido se observa que el mayor rendimiento se obtiene para un WHSV alto. El rendimiento a gas por otro lado se ve afectado en mayor medida para $T_c=450^{\circ}\text{C}$ que para $T_c=500^{\circ}\text{C}$, aumentando conforme el WHSV es menor. Esto concuerda con diversas investigaciones [41]. Además, se obtienen valores de WHSV entre $0,6$ y 2 h^{-1} , estos valores coinciden con los usados por diversos autores que realizan pirólisis catalítica en un lecho fijo [42], [4].

4.5 ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL

Se ha realizado un estudio para comprobar si en las condiciones de operación utilizadas en el reactor secundario de lecho fijo existe control de la reacción química o control de la etapa de transferencia de materia externa. Para ello, se ha realizado tres experimentos (experimento 5,6 de la Tabla 7, siendo ambos réplicas, y otro experimento al que denominamos "X") en las mismas condiciones de temperatura en ambos reactores ($T_p=550^{\circ}\text{C}$ y $T_c=500^{\circ}\text{C}$), flujo de nitrógeno ($4,4\text{ dm}^3\text{c.n./min}$), caudal de sólido alimentado (6 g/min) y una cantidad de catalizador de $97,3\text{ g}$. La única diferencia entre dichos experimentos ha sido la introducción en el experimento "X" de un volumen muerto en el interior del reactor reduciendo el área de paso y de este modo provocando un aumento de la velocidad de gas. Al aumentar la velocidad del gas, aumenta el coeficiente de transferencia de materia y, si se está en una zona de control de la difusión

externa, disminuye su efecto. En otras palabras, si no existe control de la difusión en ambos experimentos se deberían obtener los mismos resultados, ya que se trabaja en las mismas condiciones (temperatura, concentración de los gases, diámetro, etc). En la Figura 17 se muestra los rendimientos a los distintos productos obtenidos en estos dos experimentos

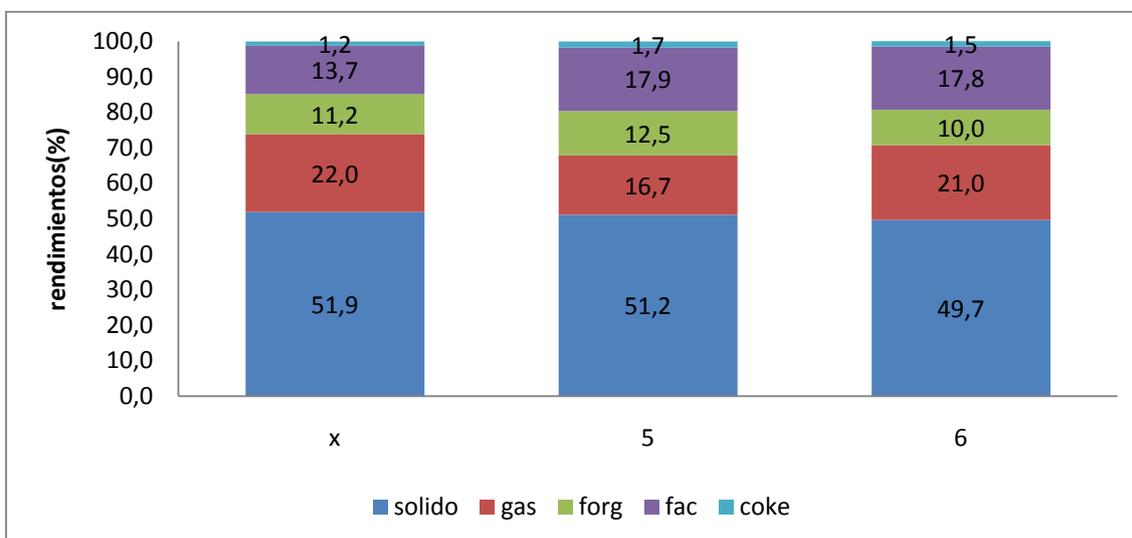


Figura 17. Rendimiento a los distintos productos de la reacción en los experimentos con y sin volumen muerto en el interior del reactor de lecho

Como puede observarse en la Figura 17, el rendimiento a char de ambos experimentos es muy similar, lo que indica que la etapa de pirólisis en el lecho fluidizado se comporta de forma repetitiva.

Sin embargo, el rendimiento a gas es mayor, y el rendimiento a líquido menor, en el experimento con reducción de volumen del reactor. Esto puede sugerir que en este caso exista un mayor craqueo catalítico debido a la disminución del control difusional. Estos resultados muestran indicio de que pueda existir control difusional en el reactor, sin embargo debido al escaso número de experimentos replicados de que se dispone no se puede afirmar con un nivel de confianza aceptable que exista diferencia entre los resultados obtenidos con y sin volumen muerto. Por ese motivo las tendencias encontradas en los distintos experimentos, han sido justificadas en función de la influencia de las variables de operación estudiadas.

No obstante se trata de un estudio preliminar que está enfocado en un futuro a incluir el lecho catalítico en el freeboard del reactor de lecho fluidizado, en el que las dimensiones son coincidentes con las utilizadas en este estudio en el reactor secundario. Por lo que en trabajos posteriores será necesario tener en cuenta estos posibles controles difusionales.

5. RESUMEN/CONCLUSIONES

El principal objetivo de este Proyecto ha sido estudiar experimentalmente la posibilidad de mejorar las propiedades del líquido procedente de la pirólisis de lodos EDAR en un lecho fluidizado, mediante el uso de un catalizador de γ -alúmina situado en un reactor de lecho fijo por el que pasan en continuo los gases y vapores procedentes de dicha pirólisis. Para ello, ha sido necesaria la colocación de un reactor catalítico secundario situado tras el reactor de lecho fluidizado existente. En este reactor, se ha introducido un lecho de gamma-alúmina activada, a través de la cual, han pasado los gases y vapores procedentes de la pirólisis realizada en el lecho fluidizado, para finalmente obtener como condensado un líquido de pirólisis cuyas mejoras en ciertas propiedades han sido notables.

Se ha prestado especial atención al estudio de algunas propiedades de la fase orgánica, por ser importantes para una posible aplicación como combustible. De la fase acuosa se han analizado algunos aspectos relevantes, como su pH ó el contenido amoniacal, importantes para buscar aplicaciones como fertilizante o productos de valor añadido.

Se han realizado una serie de experimentos en los cuales se ha variado la cantidad de catalizador así como las temperaturas del lecho fluidizado y del lecho fijo.

Las principales conclusiones del estudio realizado en el presente Proyecto, son las siguientes:

- ✓ Tras la revisión bibliográfica, se puede llegar a la conclusión de que apenas existe información sobre la pirólisis de lodo EDAR que se realice en una planta experimental semejante a la de este Proyecto. Por ello, con esta investigación, se ha pretendido rellenar, en lo posible, ese vacío bibliográfico.
- ✓ Se ha logrado una mejora en la homogeneidad del líquido, pasando de tener tres fases cuando no se utiliza el catalizador (γ -alúmina) a conseguir solamente dos.
- ✓ Esta homogeneización en las fases, conlleva una mejor separación de las mismas. Las fases obtenidas tienen polaridades y densidades más diferenciadas que sin el uso de catalizador. Claramente se pueden apreciar dos fases bien diferenciadas: una superior muy apolar (la fase orgánica) y otra inferior muy polar (fase acuosa). Esto supone también un paso adelante a la hora de la manejabilidad y recogida del líquido en el sistema de condensación. En una posible aplicación industrial supondría un ahorro de tiempo y dinero.
- ✓ Usando gamma-alúmina la viscosidad de la fase orgánica se ha reducido de una manera notable, aspecto que mejora la manejabilidad del líquido. A pesar de ello, sigue siendo ligeramente elevada en comparación con la viscosidad que poseen los diesel convencionales.
- ✓ Se ha logrado obtener una fase orgánica con un elevado PCS (Poder Calorífico Superior), debido en parte a la eliminación prácticamente total del contenido en agua. Se ha comprobado también que el PCS, es estable en el tiempo. Otra de las mejoras a destacar, ha sido la alta

relación H/C y el bajo ratio O/C de la fase orgánica. Teniendo por tanto una fase de alta densidad energética.

- ✓ Se ha conseguido aumentar el contenido amoniacal de la fase acuosa, lo que favorece su posibilidad de uso posterior como fertilizante.

Algunos resultados obtenidos en este proyecto han sido aceptados y se van a presentar en el congreso Bioenergy III conference que se celebrará en Lanzarote en mayo del 2011

6. TRABAJOS FUTUROS

A raíz de las conclusiones obtenidas, existen diversas líneas de investigación a seguir para continuar con el trabajo iniciado en este Proyecto. Los trabajos futuros propuestos se muestran a continuación.

- ✓ Optimizar la cantidad de catalizador que se introduce en el reactor de lecho fijo.
- ✓ Uso de otros catalizadores, como por ejemplo zeolitas, ya sea en el lecho fijo o aplicando el mismo en la tolva estudiando el ratio de catalizador/alimentación.
- ✓ Uso de un reactor de lecho fijo de menor área de paso. De esta manera, se podría evitar en lo posible, el control de la difusión que pudiera darse.
- ✓ Realizar un balance energético global a la planta, para tener una idea del consumo de la planta, y de la energía almacenada en los productos.

7. NOMENCLATURA

CA_{fo} : Contenido en agua de la fase orgánica, % peso.

CA_{fa} : Contenido en agua de la fase acuosa, % peso.

c.n.: Condiciones Normales de presión y temperatura.

H_{lecho} : Altura del lecho catalítico, cm.

PCI_{gas} : Poder calorífico del producto gaseoso generado en la reacción, kJ/m^3N .

PCS_{char} : Poder calorífico superior del char, kJ/kg .

PCS_{fo} : Poder calorífico superior de la fase orgánica, kJ/kg .

SH_{fo} : Solubilidad en hexano de la fase orgánica, % peso.

Tp : Temperatura del lecho de pirólisis, $^{\circ}C$.

Tc : Temperatura del lecho catalítico, $^{\circ}C$.

WHSV: Weight Hourly Space Velocity, h^{-1} .

Simbolos griegos

μ : Viscosidad dinámica, $mPa*s$.

ν : Viscosidad cinemática, cSt .

ρ_{fo} : Densidad de la fase orgánica, kg/dm^3 ó $^{\circ}API$.

ρ_{fa} : Densidad de la fase acuosa, kg/dm^3 .

η_{char} : Rendimiento másico a char sobre lodo alimentado, %.

η_{gas} : Rendimiento másico a gas sobre lodo alimentado, %.

η_{liq} : Rendimiento másico a líquido sobre lodo alimentado, %.

η_{coque} : Rendimiento másico a coque sobre lodo alimentado, %.

η_{faliq} : Rendimiento másico a la fase acuosa sobre el líquido, %.

η_{foliq} : Rendimiento másico a la fase orgánica sobre el líquido, %.

η_{fa} : Rendimiento másico a la fase acuosa sobre lodo alimentado, %.

η_{fo} : Rendimiento másico a la fase orgánica sobre lodo alimentado, %.

η_{energ} : Rendimiento energético a la fase orgánica sobre lodo alimentado.

Acrónimos

AISI: Instituto Americano del Hierro y del Acero.

ASTM: Asociación Americana de Ensayos de Materiales.

BET: Porosimetría de mercurio.

CEE: Comunidad Económica Europea

COV's: Compuestos Orgánicos Volátiles

DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno.

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales.

FCC: Craqueo Catalítico Fluidizado.

GC-FID: Cromatografía de Gases con Detector de Ionización en Llama.

GC-MS: Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas.

GIRA: Gestión Integral de los Residuos de Aragón.

GPT: Grupo de Procesos Termoquímicos.

IPPC: Normativa de Prevención y Control Integrado de Contaminación.

LER: Lista Europea de Residuos.

MAM: Ministerio del Medio Ambiente.

MAPA: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

MO.: Materia Orgánica.

PID: Controlador Proporcional Integral Derivativo.

PNIR: Plan Nacional Integrado de Residuos.

PNLD: Plan Nacional de Lodos de Depuradoras.

REACH: Reglamento Europeo de Registro de Sustancias Químicas.

RNL: Registro Nacional de Lodos.

TCD: Detector de Conductividad Térmica

UE: Unión Europea.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. V. Bridgwater. "Biomass Fast Pyrolysis". Thermal Science (Volumen 8). (2004). 21-49.
- [2] S. Czernik, A. V. Bridgwater. "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil". Energy and Fuels (Volumen 18). (2004). 590–598.
- [3] Enrico Vonghia, David G.B. Boocock, Samir K. Konar and Anna Leung, 1995. "Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina". Energy & Fuels, 1995,9.
- [4] Konar, S.K., Boocock, D.G.B., Mao, V., Liu, J., 1994. Fuels and chemicals from sewage sludge: 3. Hydrocarbon liquids from the catalytic pyrolysis of sewage sludge lipids over activated alumina. *Fuel*, 73, 642-646.
- [5] Fonts, I., Azuara, M., Gea, G., Murillo, M.B., 2009. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 184-191.
- [6] Fonts, I., Azuara, M., Lázaro, L., Gea, G., Murillo, M.B., 2009. Gas chromatography study of sewage sludge pyrolysis liquids obtained at different operational conditions in a fluidized bed. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 5907-5915.
- [7] A. V. Bridgwater, S. Czernik, J. Piskorz. "The status of biomass fast pyrolysis". Fast pyrolysis of biomass (Volumen 2). (2002). 1-22.
- [8] D. Mohan, C.U. Pittman, y P.H. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, vol. 20, 2006, págs. 848-889.
- [9] Pokorna, E., Postelmans, N., Jenicek, P., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J., 2009. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*, 88, 1344-1350.
- [10] Inguanzo, M., Domínguez, A., Menéndez, J.A., Blanco, C.G., Pis, J.J., 2002. On the pyrolysis of sewage sludge: The influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 209-222.
- [11] Jindarom, C., Meeyoo, V., Rirksoomboon, T., Rangsunvigit, P., 2007. Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO₂ and N₂ atmosphere. *Chemosphere*, 67, 1477-1484.
- [12] Fonts, I., Juan, A., Gea, G., Murillo, M.B., Arauzo, J., 2009. Sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed, 2: Influence of operating conditions on some physicochemical properties of the liquid product. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2179-2187.
- [13] A. Oasmaa. "Norms and Standards for Pyrolysis Liquids. End-User Requirements and Specifications". Energy and Fuels (Volumen 19). (2005). 2155-2163.
- [14] Maher. K. D, Bressler. D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2351-2368.
- [15] Li, H.-y., Y.-j. Yan, and Z.-w. Ren, *Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008. **36**(6): p. 666-671.
- [16] Nokkosmäki, M.I., et al., *Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000. **55**(1): p. 119-131.
- [17] Avelino Corma. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373-2419.
- [18] Yorgun. S, Simsek.Y. Catalytic pyrolysis of *Miscanthus x giganteus* over activated alumina. Volume 99, Issue 17, November 2008, Pages 8095-8100.

- [19] Demiral and S. Şensöz, Structural analysis of pyrolysis products from pyrolysis of hazelnut (*Corylus A vellana* L.) bagasse, *Energy Source* **28** (2006), pp. 1159–1168.
- [20] "Ingenieria de las reacciones químicas" Octave Levenspiel. Limusa Wiley, 3ª edición.
- [21] I. Fonts, A. Juan, G. Gea, M. B. Murillo, J. L. Sánchez. "Sewage Sludge Pyrolysis in Fluidized Bed, 1: Influence of Operational Conditions on the Product Distribution". Industrial and Engineering Chemistry Research (Volumen 47). (2008). 5376-5385.
- [22] Kirk-Olhmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons. Vol 2.
- [23] Fonts, I., Juan, A., Gea, G., Murillo, M.B., Arauzo, J., 2009. Sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed, 2: Influence of operating conditions on some physicochemical properties of the liquid product. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2179-2187.
- [24] Bahadur. Nisheeth, Boocock. David, Konar. Samir. Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: Evaluation of fuel properties. *Energy and Fuels*, 1995, 9, 248-256.
- [25] Demiral and S. Şensöz, Structural analysis of pyrolysis products from pyrolysis of hazelnut (*Corylus A vellana* L.) bagasse, *Energy Source* **28** (2006), pp. 1159–1168.
- [26] Morf, P., Hasler, P. Nussbaumer, T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 2002; 81, 843-853.
- [27] A. V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein. "An overview of fast pyrolysis of biomass". *Organic Geochemistry* (Volumen 30). (1999). 1479-1493.
- [28] Piskorz, J., Scott, D.S., Westerberg, I.B. Flash Pyrolysis of Sewage Sludge. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 25. (1986). 265-270.
- [29] Dyroff, G. V. 1993. Manual on significance of tests for petroleum products. 6. ed. Philadelphia: ASTM, 1993.
- [30] Shen, L., Zhang, D.K., 2005. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. *Fuel*, 84, 809-815.
- [31] Park, E.S.; Kang, B. S.; Kim, J.S. (2008). Recovery of oils with high caloric value and low contaminant content by pyrolysis of digested and dried sewage sludge containing polymer flocculants. *Energy & Fuels* 22(2), 1335-1340.
- [32] Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Pis, J.J., 2005. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, 86, 1007-1020.
- [33] Y. Kim y W. Parker, "A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil," *Bioresource Technology*, vol. 99, Mar. 2008, págs. 1409-1416.
- [34] Dinesh Mohan,*,†,‡ Charles U. Pittman, Jr.,† and Philip H. Steele "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review" *Energy Fuels*, 2006, 20, pp 848-889.
- [35] A. Fullana, J. A. Conessa, R. Font, I. Martín-Gullón. "Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Volumen 68, 69). (2003). 561-575.
- [36] Kaminsky, W., Kummer, A.B., 1989. Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16, 27-35.
- [37] X. Zhang, C. L. Peterson, D. Reece, G. Möller, R. Haws. "Biodegradability of biodiesel in aquatic environment". *Transactions ASAE*. (1998). 1423–1430.
- [38] Azuara, M; Abrego, J; Fonts, I; Murillo, MB. "Ammonia Content of Bottom Phase Liquid from Pyrolysis of Sewage Sludge in a Bubbling Fluidized Bed". 18th European Biomass Conference and Exhibition. From Research to Industry and Markets. Lyon, France, 3-7 May 2010. ETA-Renewable Energies and WIP. Renewable Energies.

- [39] Domínguez, A., J.A. Menéndez, and J.J. Pis, Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006. 77(2): p. 127-132.
- [40] M. Azuara, J. Abrego, I. Fonts, G. Gea and M. B. Murillo. " Ammonia content of bottom phase liquid from pyrolysis of sewage sludge in a bubbling fluidized bed" Biomass conference, Lyon 2010.
- [41] Başak Burcu Uzun, Ayşe Eren Pütün, and Ersan Pütün. " Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 2. Effect of Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors in a Two-Stage Fixed-Bed Reactor ". *Energy Fuels*, 2009, 23 (4), pp 2248–2258.
- [42] Adjaye, J.D. and N.N. Bakhshi," Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways." *Fuel Processing Technology*, 1995. 45(3): p. 185-202.
- [43] http://portal.aragon.es/portal/page/portal/medioambiente/calidad_ambiental.
- [44] Apuntes asignatura optativa contaminación de las aguas Curso 2008/2009.
- [45] Instituto Aragonés de Agua del Gobierno de Aragón. El plan GIRA: el programa de Lodos de depuradoras. Cuadernos del Observatorio de Medio Ambiente. (2006).
- [46] European Commission DG Environment - B/2, "Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge," 2001.
- [47] J. Werther y T. Ogada, "Sewage sludge combustion," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, Feb. 1999, págs. 55-116.
- [48] Universidad Autónoma de Madrid (<http://www.uam.es/>) Publicaciones internas de la Universidad.
- [49] P.T. Williams, *Waste treatment and disposal*, John Wiley and Sons, 2005.
- [50] A.Karaduman, E.H. Simsek, B. Çiçek, A.Y. Bilgesü, "Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 179-186,(2001).
- [51] H. Carmona, A. Villa, G. Manrique, J. Prieto. Diseño de un proyecto piloto dendroenergético y formulación de lineamientos de políticas, estrategias e instrumentos para el fomento de sistemas dendroenergéticos en Colombia. Ministerio de minas y energía de Colombia.
- [52] Bech, N. In-Situ Flash Pyrolysis of Straw. In: Dam-Johansen, K., Skjøth-Rasmussen(eds.), M.S. Graduate Schools Yearbook 2004, Dept. of Chemical Engineering, DTU, Kgs.Lyngby, 2004, 13-14.
- [53] L. Shen, D. Zhang. "An experimental study of oil recovery from sewage by low-temperature pyrolysis in a fluidised bed". *Fuel* (Volumen 82). (2003). 465-472.
- [54] Park, H.J., Heo, H.S., Park, Y.K., Yim, J.H., Jeon, J.K., Park, J., Ryu, C., Kim, S.S., 2009. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. *Bioresource Technology*, 101, S83-S85.
- [55] Fonts,I, E. Kuoppala,‡ and A. Oasmaa. Physicochemical Properties of Product Liquid from Pyrolysis of Sewage Sludge. *Energy Fuels*, 2009, 23 (8), pp 4121–4128.
- [56] Marc R. Stambach, Bruno Kraaz, Roland Hagenbucher, Werner Richarz Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed.. *Energy Fuels*, 1989, 3 (2), pp 255–259.
- [57] REACH (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm) Información general sobre REACH.
- [58] M. Azuara, I. Fonts a, C. Gómez a and M. B. Murillo "toxicity parameters of oil from fast pyrolysis process of sewage sludge in a bubbling fluidized bed"2009.
- [59] Campbell, IM Biomass, Catalysts and Liquid Fuels, Holt, Rinehart and Winston, London. 1983.

- [60] Huber, G.W., Chheda, J.N., Barrett, C.J., Dumesic, J.A., 2005. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science* 308 (5727), 1446–1450.
- [61] M.C. Samolada, A. Papafotica and I.A. Vasalos. Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis.
- [62] Güllü, 2003 D. Güllü, Effect of catalyst on yield of liquid products from biomass via pyrolysis, *Energy Source* 25 (2003), pp. 753–765.
- [63] Ateş, A.E. Pütün and E. Pütün, Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel* 85 (2006), pp. 1851–1859.
- [64] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad and G. Øye, In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapour in a fixed-bed reactor using mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006), pp. 93–101.
- [65] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga and M. Stöcker, Evaluation of various types of AL-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, *Fuel* 85 (2006), pp. 2202–2212.
- [66] Richard French^a and Stefan Czernik. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. Volume 91, Issue 1, January 2010, Pages 25-32.
- [67] S. Zhang, Y. Yan, T. Li and Z. Ren, Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass, *Bioresour. Technol.* 25 (2005), pp. 235–255.
- [68] P.T. William and N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy* 25 (2000), pp. 493–513.
- [69] P.T. William, P.A. Horne. Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Biomass and Bioenergy*. Volume 7, Issues 1-6, 1994, Pages 223-236.
- [70] J. B. Peri, *J. Phys. Chem.* 69(1), 220–230 (1965).
- [71] R. J. Lewis, Jr. *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 10th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, p. 133.
- [72] *Activated Alumina for Claus Catalysis, Case Histories*, Alcoa Chemicals Division, Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pa., 1985.
- [73] B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit. *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979, p. 393.
- [74] C. J. Pereira, G. Kim, and L. L. Hegedus. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26, 503–623 (1984).
- [75] R. K. Oberlander in B. E. Leach, ed. *Aluminas for Catalysis: Their Preparation and Properties*, Vol. 3. *Applied Industrial Catalysis*, Academic Press, New York, 1984, pp. 73-76.
- [76] U.S. Pat. Appl. 2002/0012629 (Jan. 31, 2002), M. Roy Auberger and co-workers.
- [77] Membralox Ceramic Multichannel Membrane Modules, Technical Brochure, Alcoa/ SCT, Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pa., 1987.
- [78] *Handbook of Heterogeneous Catalysis Second, Completely Revised and Enlarged Edition Volume 1*. Gerhard Ertl, Helmuth Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp (Editors). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. Cap. 9 Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing Pag. 2038.
- [79] Lippens B.C and Steggerda J. J. "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts" B.G. Linsen ed. NY. Academic, Press (1979) 171.
- [80] Leonard A.J. Van Cauwelaert F., and Fripiat J.J. *Phys. Chem* V. 71 (1967) 695.

- [81] K. Wefers and C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper 19, revised, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pa., 1987, p. 52.
- [82] K. Wefers and C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper 19, revised, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pa., 1987, p. 49.
- [83] U.S. Pat. 3,226,191 (Dec. 18, 1965), H. E. Osment and R. L. Jones (to Kaiser Aluminum and Chemicals Corporation).
- [84] K. Yamada, Nippon Kagaku Kaishi 9, 1486–1492 (1981).
- [85] Parks G.A. Chem Rev. V.5, (1965) 167.
- [86] Boehm H.P. Discuss. Faraday Soc. V. 52, (1971) 264.
- [87] Onoda G.Y. and Casey J.A. "Ultra-Structure Processes of Ceramics Glasses and Composites" N.Y. Wiley Interscience (1984) 374.
- [88] Davis J.A. and Leckie J.O.J. Colloid Interface Sci. V.74, (1980) 32.
- [89] Cao J.P., Zhao X.Y., Morishita K., Wei X-Y., Takarada T. Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge. Bioresource Technology (2010).
- [90] Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman, Jr., and Philip H. Steele. *Energy & Fuels* 2006, 20, 848-889.
- [91] Kirk-Olmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons Vol 2.
- [92] K-H. Lee, B-S. Kang, Y-K. Park, J-S. Kim. "Influence of Reaction Temperature, Pretreatment and a Char removal System on the Production of Bio-oil from Rice Straw by Fast Pyrolysis, Using a Fluidized Bed". *Energy and Fuels* (Volume 19). (2005). 2179-2184.
- [93] Oasmaa, A.; Meier, D. (2005a). Characterisation, Analysis, Norms & Standards, ThermoNet –PyNe S G Report.
- [94] Westerhof, R. J. M.; Kuipers, N. J. M.; Kersten, S. R. A.; van Swaaij, W. P. M. (2007). Controlling the water content of biomass fast pyrolysis oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(26), 9238-9247.
- [95] Leroy, J., Choplin, L. & Kallaguime, S. 1988. Rheological characterization of pyrolytic wood derived oils: Existence of a compensation effect. *Chem. Eng. Comm.*, vol. 71, pp. 157 - 176.
- [96] Domínguez, A., Menéndez, J.A., Inguanzo, M., Bernad, P.L., Pis, J.J., 2003. Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography A*, 1012, 193-206.
- [97] Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Rodrigue, D.; Roy, C. (2006). Multiphase structure of bio-oils. *Energy & Fuels* 20(1), 364-375.