



Universidad
Zaragoza



Proyecto Final de Carrera
Ingeniería Química

Producción y caracterización de combustibles líquidos a partir de la co-pirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso

Alberto Veses Roda

Director: Dr. Tomás García Martínez
Codirector: Dr. Ramón Murillo Villuendas
Ponente: Dra. María Pilar Aznar Villacampa

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Universidad de Zaragoza
Mayo 2012

AGRADECIMIENTOS

A Tomás y Ramón, mis directores de proyecto, por toda la ayuda, dedicación, confianza y todos los aportes ofrecidos durante todo este tiempo.

A Juan Daniel por todo su apoyo, colaboración y poder haber podido contar con él cuando lo he necesitado.

A Neus y José Manuel por todo su tiempo y por ayudarme a solucionar todos los problemas que he tenido.

A todas las personas que han pasado por el grupo de Investigaciones Medioambientales desde que llegué, por haberme facilitado las cosas durante la realización del proyecto.

Y finalmente, a todo el personal del instituto de Carboquímica que me ha ayudado y ha favorecido al buen ambiente durante todo este tiempo.

RESUMEN

En este proyecto se ha estudiado la producción de un combustible líquido procedente de la reacción de pirólisis de biomasa residual, neumáticos fuera de uso (NFU) y distintas proporciones de ambos materiales, como una posible solución al problema ambiental de disposición y como un método alternativo de producción de nuevos combustibles en fase líquida sustitutivos y/o complementarios al petróleo.

El trabajo ha sido abordado partiendo de una mezcla de astilla de pino y NFU. El estudio termogravimétrico desarrollado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 500 °C, para ambos materiales, ha demostrado la existencia de una región de temperaturas en la que se produce la desvolatilización simultánea de ambos materiales. Por lo tanto, durante la reacción de pirólisis sería posible que los volátiles desprendidos reaccionasen entre sí pudiendo dar origen a efectos sinérgicos que mejorasen la fracción condensable resultante en términos de menor contenido en oxígeno y agua, incrementando su poder calorífico.

Este estudio ha sido complementado con experimentos en un reactor de lecho fijo con el fin de estudiar las principales propiedades como combustible de la fracción líquida obtenida. La experimentación se ha realizado, haciendo pasar un flujo de N₂ a través del reactor para garantizar la atmósfera inerte, y la rápida evacuación de los productos de reacción fuera de la zona caliente, para evitar posibles reacciones de repolimerización. La temperatura final de trabajo se ha fijado en 500 °C ya que, a esta temperatura, el análisis termogravimétrico ha demostrado que la reacción de pirólisis para ambos materiales ya está finalizada.

Los resultados con el reactor de lecho fijo muestran una mejora del líquido respecto a la pirólisis de biomasa, principalmente en términos de mayor pH, menor contenido de oxígeno y un mayor poder calorífico conforme la cantidad de NFU en la alimentación es mayor.

Tras los resultados obtenidos, se completa este estudio realizando una experimentación en una planta piloto equipada con un reactor de lecho móvil con una capacidad de 15 kg/h para comprobar la escalabilidad de los resultados obtenidos en el lecho fijo y trasladarlos a escala industrial. En este apartado se utiliza otro tipo de reactor, donde la rampa de calentamiento es mucho más rápida y la desvolatilización de las materias se produce de forma prácticamente simultánea favoreciendo la interacción entre ambos materiales.

Al utilizar un reactor de lecho móvil, el efecto positivo observado en las propiedades del líquido tras la experimentación con el lecho fijo se produce en mayor medida, sobre todo en términos de mayor poder calorífico y menor contenido de oxígeno.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Biomasa	1
1.2. Neumáticos fuera de uso.....	1
1.3. Procesos de aprovechamiento de las materias primas	2
1.4. Justificación de la realización del trabajo.....	3
1.5. Co-pirólisis de biomasa y NFU	4
1.6. Antecedentes y estado de la tecnología	4
1.7 Objeto y alcance	5
CAPÍTULO 2. MATERIAS PRIMAS	6
2.1. Biomasa - astilla de pino	6
2.3. Neumático fuera de uso	7
CAPÍTULO 3. ESTUDIO EN TERMOBALANZA	8
3.1. Descripción de la instalación experimental	8
3.2. Condiciones de operación y descripción del procedimiento experimental	8
3.3. Resultados de la termobalanza	9
3.3.1. <i>Resultados TGA de la biomasa</i>	9
3.3.1. <i>Resultados TGA del NFU</i>	10
3.3.1. <i>Resultados TGA de biomasa y NFU conjuntos</i>	11
CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS EN REACTOR DE LECHO FIJO	13
4.1. Descripción de la instalación experimental	13
4.1.1. <i>Instalación utilizada</i>	13

4.2. Procedimiento experimental	13
4.3.1. Cálculo de rendimientos	14
4.3.2. Rendimientos obtenidos en el lecho fijo	14
4.3.3. Análisis del efecto sinérgico en el rendimiento a líquidos	15
4.3.4. Caracterización del líquido obtenido	16
4.3.5. Caracterización del char obtenido	18
4.3.6. Caracterización de gas obtenido	18
4.3.7 Conclusiones tras la experimentación en reactor de lecho fijo	19
CAPÍTULO 5. PIRÓLISIS EN REACTOR DE LECHO MÓVIL	21
5.1. Descripción de la instalación experimental	21
5.1.1. Instalación utilizada	21
5.2 Procedimiento experimental	21
5.3. Resultados obtenidos en el lecho móvil	22
5.3.1 Rendimientos obtenidos	22
5.3.2 Caracterización del Líquido obtenido	22
5.3.3 Aplicación líquido de pirolisis	25
5.3.4 Caracterización del char obtenido	26
5.3.4 Caracterización del gas obtenido	26
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	28
CAPÍTULO 7. PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO	30
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA	31

CAPÍTULO 9. ANEXOS	35
Anexo 1. Descripción y esquema de la termobalanza	35
Anexo 2. Influencia de la rampa de calentamiento en el análisis termogravimétrico	36
Anexo 3. Descripción y esquema de la planta de lecho fijo utilizada durante la experimentación.....	39
Anexo 4. Técnicas analíticas utilizadas	41
Anexo 5. Balance de gases realizado a partir de las composiciones	43
Anexo 6. Descripción y esquema de la planta de lecho móvil utilizada durante la experimentación.....	44
Anexo 7. Estimación del poder calorífico de los gases en el proceso de pirólisis	46
Anexo 8. Fotografías de las materias primas instalación de lecho fijo y lecho móvil utilizadas	48

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático global, el incremento de la demanda de energía, el impacto medio ambiental debido al uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), el crecimiento de la población y el espacio finito de la parte habitable de la tierra, hacen que cada vez se tenga un mayor interés en el uso de las energías renovables y la valorización energética de residuos [1].

Dentro de las energías renovables, la biomasa es considerada como un importante vector energético debido a que si se lleva a cabo una gestión adecuada del recurso, muestra un balance neutro de CO₂ durante su combustión. Así, la cantidad de CO₂ que se genera al quemarse es la misma que absorbió de la atmósfera en el proceso de crecimiento.

Por otra parte, los neumáticos fuera de uso (NFU) son residuos que han cumplido su vida útil y suponen serios problemas para su disposición. Por ejemplo, en 2008, se generaron casi 3,4 millones de toneladas de NFU en Europa, alrededor de 4,6 millones de toneladas en EE.UU, más de 1 millón de toneladas en Japón, cerca de 1 millón de toneladas en China [2] y 234.000 toneladas en España [3].

Por lo tanto, es necesario implementar nuevas técnicas de valorización intentando mejorar las presentes de tal forma que sea posible encontrar un beneficio energético importante con el mínimo impacto ambiental. En este trabajo se profundizará en el proceso de pirólisis y se utilizará biomasa y NFU como materias primas.

1.1. Biomasa

La biomasa es el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. La energía de la biomasa corresponde entonces a toda aquella energía que puede obtenerse de ella, bien sea a través de su quema directa o su procesamiento para conseguir otro tipo de combustible.

Existen varios tipos de biomasa, en forma de residuos industriales, forestales y agrícolas [4]. Además con la utilización de residuos forestales se favorece la limpieza del monte, disminuyendo el riesgo de incendio, etc. Por eso, su uso tiene más ventajas ambientales, no sólo por ser materia renovable.

1.2. Neumáticos fuera de uso

Los NFU son un residuo prácticamente indestructible durante el paso del tiempo, ya que están diseñados para resistir duras condiciones de rodadura tanto mecánicas como meteorológicas, por lo que se dificulta su reciclado o su post-tratamiento [5]. Finalizada su vida útil, los NFU se convierten en residuos, y su utilización masiva se ha convertido en un grave problema. Sólo unos pocos están en condiciones de volverse a utilizar y además, se prohíbe su vertido (Directiva 1999/31/CE [6]), por lo que se debe buscar una alternativa que permita el aprovechamiento del elevado potencial material y energético que presentan.

El neumático está compuesto mayoritariamente por una parte orgánica, formada por caucho vulcanizado y otros aditivos, y otra inorgánica, formada por un entramado metálico. La parte metálica es fácilmente recuperable y reciclada en forma de chatarra. Por otro lado, la parte orgánica presenta un elevado potencial energético y químico.

Aproximadamente la mitad de la masa del neumático es caucho, tanto natural como sintético. Los cauchos sintéticos se obtienen por polimerización de algunos productos procedentes de la destilación del crudo del petróleo, como el copolímero de estireno-butadieno y el polibutadieno.

Otro constituyente importante, con aproximadamente una tercera parte en peso, es el negro de carbón añadido como refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas. El negro de carbón está constituido por partículas de grafito de muy pequeño tamaño obtenidas a baja temperatura, de manera que su superficie queda activada, debido a la presencia de grupos polares carboxilo u oxidrilo, que aumentan la resistencia a la rotura y el módulo de elasticidad del caucho final. El negro de carbón también procede del petróleo, lo que explica su alto poder calorífico. Como productos minoritarios añadidos se encuentran los plastificantes (aceites minerales y de tipo éster). También destaca el contenido en azufre añadido durante el proceso de vulcanizado.

Por estos motivos, resulta de alto interés el desarrollo y estudio de diferentes técnicas que permitan reducir el problema de la generación de NFU, teniendo en cuenta el aprovechamiento energético y la recuperación de materiales con el mínimo impacto medioambiental posible.

1.3. Procesos de aprovechamiento de las materias primas

Centrándose en la biomasa, existen distintos procesos para aprovechar su energía, que se pueden clasificar principalmente en procesos bioquímicos y procesos termoquímicos. Los procesos bioquímicos se basan en la fermentación de la biomasa ya sea mediante digestión aerobia o anaerobia. Se utilizan principalmente para la producción de biogas o etanol, y la obtención de fertilizantes. Los procesos termoquímicos se pueden clasificar a su vez en combustión, gasificación y pirólisis.

Por otra parte, los NFU, tanto de turismos como de vehículos pesados pueden ser reciclados, y sus propiedades químicas les hacen una fuente evaluable de recursos. Sus características físicas son también otra ventaja. Su forma, peso y elasticidad los hacen candidatos a numerosas aplicaciones, ya sean enteros, cortados, granulados o pulverizados. Las principales alternativas que se están estudiando y desarrollando, deben seguir el orden de jerarquía que se establece en la Ley de Residuos 10/1998 [7]: Reducir, Reutilizar, Reciclar y como última alternativa Valorizar energéticamente, evitando y prohibiendo el vertido. Actualmente los NFU se reciclan en plantas de tratamiento y se reutilizan para hacer carreteras, zonas de ocio, etc. Sin embargo para el total procesamiento de los mismos es necesaria su valorización.

A continuación se van a describir los procesos termoquímicos con más detalle debido a que este trabajo se va a centrar en procesos de valorización energética para tratar las materias disponibles.

Combustión

La combustión consiste en la oxidación completa de un combustible para obtener como producto final CO_2 , H_2O , cenizas y calor, que suele ser utilizado para la producción de vapor y/o potencia mecánica y eléctrica.

Gasificación

Se define como la oxidación parcial de un combustible mediante aire, oxígeno y/o vapor de agua. Como producto final se obtiene un residuo carbonoso mezclado con cenizas y un gas combustible constituido principalmente por CO , H_2 y CH_4 , que puede ser utilizado para generar electricidad en una turbina o motor de gas [8, 9], así como incluso para la obtención de H_2 .

Pirólisis

La pirólisis es la degradación térmica de la materia a altas temperaturas (400-700 °C) bajo una atmósfera inerte. Se trata de un proceso ligeramente endotérmico [10]. Finalizado el proceso se obtienen principalmente tres fracciones diferentes.

- Una fracción gaseosa, compuesta principalmente por hidrogeno, óxidos de carbono (CO y CO_2) e hidrocarburos ligeros (metano, etano, etileno, propano, butano).
- Una fracción líquida, compuesta por una mezcla compleja de hidrocarburos comprendidos entre C_6 y C_{24} , dependiendo de la materia prima utilizada. Esta fracción está compuesta por combustibles de alto poder calorífico y agua. Es la que tiene mayor valor comercial y resulta la más interesante de este proceso [11].
- Una fracción sólida, también conocida como ‘char’, que podría ser utilizada en procesos de combustión. Otra aplicación típica del producto carbonizado es su utilización como precursor para la producción de carbones activados.

Los procesos de pirólisis se pueden dividir básicamente en pirólisis convencional o lenta (slow pyrolysis) y pirólisis rápida (flash pyrolysis). La pirólisis lenta se ha aplicado para la producción de carbón vegetal durante miles de años [12]. Con la pirólisis rápida la materia prima es rápidamente calentada en ausencia de oxígeno, se vaporiza y condensa rápidamente para evitar reacciones secundarias, siendo su objetivo fundamental la producción de líquidos.

1.4. Justificación de la realización del trabajo

Tal y como se ha comentado previamente, para conseguir el total procesamiento de los NFU es necesario utilizar procesos de valorización, por lo que este trabajo se va a enmarcar en el estudio de la pirólisis (tanto de biomasa como de NFU) y las posibles estrategias para mejorar dicho proceso.

Por una parte, el líquido obtenido tras la pirólisis de biomasa presenta varios problemas como el alto contenido en oxígeno [13], el bajo poder calorífico, baja volatilidad, así como de un carácter ácido que desfavorece su aplicación en máquinas térmicas. Por lo tanto, es necesario estudiar cómo mejorarlo.

Los líquidos procedentes de la biomasa no se pueden utilizar directamente, sino que necesitan una mejora. Por ello, y por las ventajosas características que presentan los líquidos procedentes de la pirólisis de NFU (alto poder calorífico, baja viscosidad, bajo contenido de oxígeno y agua), se plantea la realización de este trabajo, con el fin de mejorar la fracción líquida obtenida tras la pirólisis de biomasa.

Además, existe la necesidad de procesar todos los NFU debido a la ley de prohibición de vertido, por lo que una salida a la hora de proceder con todos estos residuos podría ser su valorización mediante la co-pirólisis.

1.5. Co-pirólisis de biomasa y NFU

El contenido de carbono de la biomasa está en un rango comprendido entre 47-51 % en peso mientras que el contenido de oxígeno está entre un 42-46 % en peso, lo que hace que la fracción líquida obtenida durante la pirólisis contenga un alto contenido en oxígeno. Por el contrario, los NFU presentan un alto contenido en carbono mientras que el contenido en oxígeno es bajo, el cual corresponde con un 80 % y un 1,5 % en peso respectivamente. Por tanto, si la biomasa y los NFU son pirolizados a la vez, los contenidos de C, H y O podrían llegar a un compromiso, encontrándose una fracción líquida con aceptables propiedades en vista a su aplicación como combustible.

También cabe señalar que es posible que una gran cantidad de especies de radicales libres producidos por la pirólisis de la biomasa, puedan destruir o suprimir la formación de algunos hidrocarburos de cadena larga o compuestos no deseados, como los PAHs, producidos durante la pirólisis de neumáticos [14, 15].

1.6. Antecedentes y estado de la tecnología

Pirólisis de Biomasa

La pirólisis de biomasa a nivel de laboratorio ha sido estudiada por numerosos autores en diferentes condiciones de operación. Los resultados obtenidos dependen de estas condiciones y del reactor utilizado en cada caso. Así pues, los resultados obtenidos en la literatura son bastante dispersos. A nivel de investigación los más utilizados son el reactor de lecho fijo [16, 17] y el reactor de lecho fluidizado [18, 19], utilizándose también reactores rotativos y reactores de vacío. Los reactores para los que se alcanza un mayor rendimiento a líquido son los reactores de lecho fluidizado y lecho fluidizado circulante. Pueden llegar a alcanzar un rendimiento a líquidos del orden del 70-75 % en peso de la biomasa alimentada.

A nivel industrial, existen varias compañías que se dedican a la producción de biocombustibles mediante pirólisis de biomasa (Dynamotive, Agrotherm, Red Arrow o Fortrum). Estas compañías utilizan distintos tipos de reactores.

Pirólisis de NFU

Existe en la literatura un considerable número de publicaciones relacionadas con el tema de pirólisis de NFU. Estos estudios han sido desarrollados en diferentes tipos de reactores, incluyendo los de lecho fijo [20, 21, 22] y los de lecho móvil [23], así como en otro tipo de reactores [24, 25, 26]. Este hecho dificulta la comparación entre los resultados, llegando inclusive a encontrar contradicciones entre las conclusiones. Las características y distribuciones de las fracciones encontradas tras la pirólisis de NFU dependen principalmente de las condiciones operacionales implementadas en el proceso (temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, etc), las cuales igualmente dependen del tipo de reactor tal y como muestran Díez et al. [21] y Aylón et al. [27] en sus trabajos. Igualmente, las características del neumático ejercen una notoria influencia en el proceso [28].

Co-pirólisis de Biomasa y NFU

La pirólisis conjunta de biomasa y NFU no es un tema muy desarrollado, por lo que puede resultar ventajoso a la hora de iniciar el estudio de esta mezcla. Existen ciertos trabajos en la literatura sobre las características del líquido obtenido durante este proceso, con la utilización de diferentes catalizadores como SBA-15, MCM-41 y HZSM-5 en un reactor de lecho fijo, como el reportado por Cao et al [15].

También existen ciertos trabajos en la literatura referentes a co-pirólisis de biomasa con ciertos polímeros sintéticos como el polietileno [29, 30] y otros plásticos usados [31]. Si bien no se trata del mismo material, puede servir de cierta referencia para el análisis de los resultados.

1.7 Objeto y alcance

Este proyecto se ha realizado en el Instituto de Carboquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). El objetivo principal de este proyecto consiste en estudiar el proceso de co-pirólisis de biomasa vegetal y NFU, y más concretamente en producir y caracterizar la fracción líquida obtenida tanto en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio como en un reactor de lecho móvil accionado por un tornillo sinfín a escala piloto.

En este contexto, los objetivos secundarios de este proyecto son:

- Realizar un estudio en termobalanza para cada material, y analizar así la posible interacción de las materias primas durante la reacción, así como para encontrar la temperatura óptima de los ensayos.
- Analizar los posibles efectos sinérgicos en el proceso de co-pirólisis de biomasa y NFU en un reactor de lecho fijo a fin de identificar los mecanismos de reacción de mejora del líquido, y a partir de estos resultados realizar la experimentación en una planta piloto.
- Llevar a cabo una cuantificación y caracterización de las tres fracciones obtenidas (sólido, líquido y gas) tras la reacción de pirólisis de biomasa, NFU, y distintas mezclas en la alimentación.

CAPÍTULO 2. MATERIAS PRIMAS

En este capítulo se muestra el análisis elemental e inmediato, el poder calorífico de las diferentes materias primas empleadas: astilla de pino y NFU. Todos los análisis fueron realizados en el Instituto de Carboquímica acorde a normas estandarizadas.

2.1. Biomasa - astilla de pino

Las muestras de la biomasa en forma de astilla de pino empleadas en la experimentación, han sido suministradas por Bioebro S.L. El análisis inmediato, elemental y el poder calorífico de la muestra recibida se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores obtenidos en el laboratorio del análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la astilla de pino.

Propiedad	Valor	Unidades
Humedad	8,54	% en peso
Cenizas	0,28	% en peso
Volátiles	76,82	% en peso
C.Fijo	14,36	% en peso
Carbono	47,14	% en peso
Hidrógeno*	6,38	% en peso
Nitrógeno	0,07	% en peso
Azufre	0,00	% en peso
PCSv. ISO	4409	kcal/kg
PCIp. ISO	4029	kcal/kg

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

La muestra presenta unos valores similares a los encontrados en la bibliografía (%C \approx 40-60 %, %H \approx 5-7 %, %S < 0,50%, PC \approx 3500-4500 kcal/kg) [32, 33]. Previamente a la realización de los experimentos, la biomasa se seca hasta valores inferiores al 1 % de humedad para evitar la formación de agua debido a esta humedad inicial en los productos.

2.3. Neumático fuera de uso

Las muestras de NFU empleadas en la experimentación han sido suministradas por AMSA tras la separación del entramado metálico presente en los neumáticos y tras haber sido sometidas a un proceso de trituración. En la Tabla 2 puede verse el análisis inmediato, elemental y el poder calorífico de las muestras.

El alto poder calorífico de los neumáticos (6700 – 8900 kcal/kg) así como la baja materia mineral que contienen, son importantes ventajas, las cuales hacen a los NFU potenciales para su utilización como combustible. En este caso los valores del PCS y PCI son de 9223 y 8843 kcal/kg respectivamente, valores cercanos a los encontrados en bibliografía [34].

Tabla 2. Valores obtenidos en el laboratorio del análisis inmediato y elemental, y el poder calorífico del neumático fuera de uso.

Propiedad	Valor	Unidades
Humedad	0,85	% en peso
Cenizas	3,75	% en peso
Volátiles	63,60	% en peso
C.Fijo	31,80	% en peso
Carbono	87,18	% en peso
Hidrógeno*	7,41	% en peso
Nitrógeno	0,33	% en peso
Azufre	1,10	% en peso
PCSv. ISO	9223	kcal/kg
PCIp. ISO	8843	kcal/kg

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

CAPÍTULO 3. ESTUDIO EN TERMOBALANZA

En este capítulo se realiza una descripción del sistema utilizado y del procedimiento experimental. Se incluye una descripción detallada de las curvas de velocidad de reacción obtenidas.

En primer lugar, para conocer el comportamiento de las diferentes materias primas en función de la temperatura se realizó un estudio de desvolatilización en termobalanza (TGA). El objetivo de este estudio es el de obtener información cualitativa y cuantitativa sobre el comportamiento cinético de la reacción de pirólisis a partir de los resultados obtenidos en la termobalanza y analizar el intervalo de temperaturas conjunto en el cual se descomponen las materias primas.

3.1. Descripción de la instalación experimental

El equipo utilizado para la realización de las experiencias ha sido un sistema de termobalanza SETARAM TGDTA-92 propiedad del Instituto de Carboquímica. Con este equipo se ha podido realizar el estudio termogravimétrico de las materias primas empleadas. En el Anexo 1 se detallan las principales características de la instalación y se incluye un esquema de la misma.

3.2. Condiciones de operación y descripción del procedimiento experimental

El sólido se coloca en una cestilla de platino cuya base circular es de 5 mm de diámetro y una altura de 2 mm. Esta cestilla se coloca dentro del reactor. Mediante una tarjeta de adquisición de datos, una serie de variables entre las que se encuentra el peso del sólido se transfieren al ordenador. El calefactor que hay en el horno puede variar la temperatura desde la ambiental hasta los 1750°C. Para medir la temperatura de la muestra y registrarla en todo momento se utiliza un termopar a la altura de la cestilla, cuya señal se utiliza para realizar el control de la temperatura tanto en experimentos isotérmicos como para experiencias termoprogramadas.

Durante los experimentos en la termobalanza se varió la temperatura desde la ambiental hasta los 700°C, ya que, a esta temperatura, la reacción de pirólisis está completada. La presión fue en todos los experimentos la atmosférica. Se ha realizado solo una serie de experimentos dinámicos en los que se ha modificado las rampas de calentamiento. Así se tiene una experiencia con una rampa de calentamiento de 5°C/min, otra con 10°C/min, y otra con 20°C/min. Los resultados indican que al aumentar la velocidad de calentamiento, también aumenta la velocidad de reacción. Una descripción y un análisis más detallado se pueden encontrar en el Anexo 2.

Es importante, antes de comenzar el experimento, ajustar el flujo de inerte a la cantidad adecuada, luego se pesa la cantidad deseada de muestra y se introduce en la cesta. Tras establecer los parámetros del programa de temperaturas comienza la experiencia y datos como el peso en cada momento de la muestra, la temperatura o el tiempo quedan registrados en el ordenador.

La conversión de la muestra se obtiene directamente a partir del peso en cada momento, el peso inicial y el peso final según la siguiente expresión:

$$x = \text{conversión} = \frac{w_0 - w(t)}{w_0 - w_{\text{final}}}$$

donde w_0 es el peso inicial [mg], w_{final} es el peso final [mg] y $w(t)$ es el peso en cada instante [mg].

3.3. Resultados de la termobalanza

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico para la biomasa, los NFU y la mezcla de ambos materiales con una rampa de temperatura de 20°C, ya que se probaron diferentes rampas de calentamiento (Anexo 2) y con esta rampa de calentamiento se pueden observar más claramente los resultados.

3.3.1. Resultados TGA de la biomasa

En la figura 1 se representa la velocidad de pérdida de masa [mg /min] frente a la temperatura [°C].

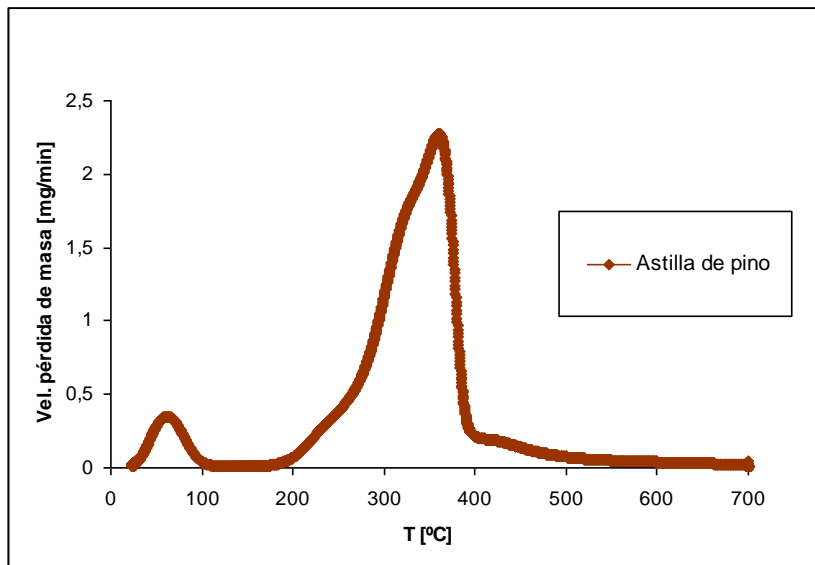


Figura 1. Análisis termogravimétrico de la astilla de pino

Teniendo en cuenta la figura anterior, se puede observar un primer pico desde la temperatura ambiente hasta los 100°C aproximadamente, que es el correspondiente a la pérdida de humedad. Entre los 100°C y los 200°C prácticamente no se pierde masa, y entre los 200°C y los 500°C se pueden diferenciar tres zonas. La primera zona se corresponde con un primer aumento de temperatura desde los 200°C hasta los 300°C. En este punto se produce otro cambio de pendiente más pronunciada que dura hasta cerca de los 350°C. Por último, puede verse una zona de caída de pendiente entre los 350°C y 550°C.

Estas tres zonas se deben a la descomposición de los tres componentes mayoritarios de la biomasa, que son celulosa, hemicelulosa y lignina. Cada uno de estos tres componentes cubre un porcentaje variable de la composición total de la biomasa. La celulosa cubre un 40-60 %, la hemicelulosa un 20-40 % y la lignina un 15-25 % [35].

De acuerdo con estudios realizados [36] la celulosa comienza a descomponerse a temperaturas más altas, alrededor de 330°C, con una disminución muy pronunciada de la fracción de la masa, siendo su descomposición la más rápida. La lignina y hemicelulosa comienzan a descomponerse a la misma temperatura, alrededor de los 180 °C, pero con un comportamiento diferente; mientras que la lignina se descompone lentamente, principalmente en un rango de 250°C (180-500°C), la hemicelulosa se descompone solamente en un rango de 150°C, hasta 330°C.

3.3.1. Resultados TGA del NFU

En la Figura 2 se recoge la curva del análisis termogravimétrico del NFU a una rampa de temperatura de 20°C/min. En esta figura se observa como la muestra comienza a perder peso a partir de unos 180°C y termina sobre los 550°C. Además, se pueden diferenciar tres pendientes, la primera a partir de los 180°C, la segunda a partir de los 350°C y la tercera pasados los 400°C. Esto puede atribuirse a la presencia de tres materiales mayoritarios dentro del material degradable que contiene el neumático. El primer cambio de pendiente se corresponde con los aditivos (aceites diluyentes, plastificantes y otros aditivos), y debido a su heterogeneidad, se extendería a lo largo del rango de temperaturas estudiado. Los otros cambios de pendiente se mueven dentro de un rango de temperaturas más estrecho, y se corresponden con la degradación de determinados polímeros de constitución más homogéneos.

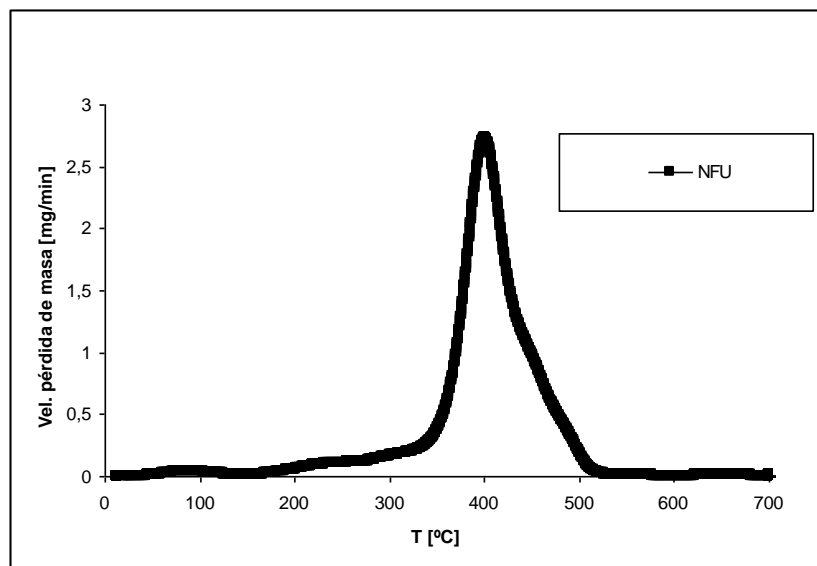


Figura 2. Análisis termogravimétrico NFU.

Los tres principales y mayoritarios polímeros que constituyen el neumático son el caucho natural (NR), el copolímero de estireno-butadieno (SBR) y el polibutadieno (BR). Existen estudios termogravimétricos previos realizados para estos polímeros que permiten relacionar los picos observados en las curvas de neumático con cada uno de los polímeros [37, 38].

De acuerdo a estos estudios el primer compuesto en descomponerse es el caucho natural, comenzando a unos 310 °C y extendiéndose hasta los 430 °C [38], mientras que la descomposición de estireno-butadieno se produce a mayores temperaturas [38]. Por otro lado, el polibutadieno tiende a descomponer en dos etapas. La primera etapa tiene lugar a los 370 °C aproximadamente y en ella se produce la despolimerización del material. En la segunda etapa se produce la degradación del residuo a una temperatura de unos 460 °C. De acuerdo a estas temperaturas su descomposición transcurriría de forma simultánea a la del NR y SBR, si bien la importancia relativa de la segunda etapa es mayor y principalmente se solaparía con el pico correspondiente al SBR. A temperaturas superiores a 490 °C, se tiene una velocidad de reacción cercana a cero, ya que todo el material polimérico se ha transformado en los gases y son barridos a lo largo de la termobalanza por el flujo de nitrógeno [38].

3.3.1. Resultados TGA de biomasa y NFU conjuntos

A continuación se muestran, se describen y se analizan las curvas de conversión y velocidad de pérdida de masa comparativa entre la biomasa y el NFU que se obtuvieron en la experiencia con una rampa de temperatura de 20°C/min.

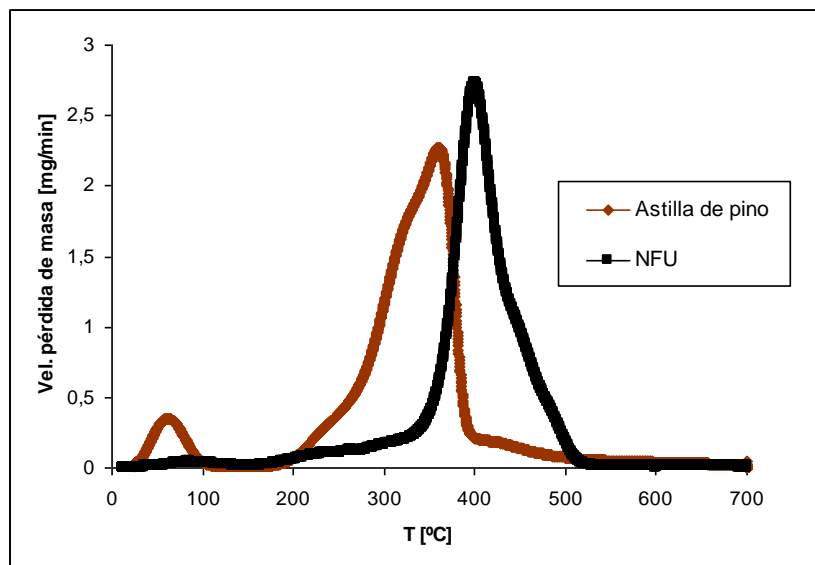


Figura 3. Análisis termogravimétrico astilla de pino – NFU.

Analizando la Figura 3 se llega a la conclusión de que el estudio de posibles efectos sinérgicos entre los volátiles desprendidos de la biomasa y el NFU durante la reacción de pirólisis es posible. La razón, es que existe una zona conjunta, entre el intervalo de temperaturas entre 200°C y 500°C, que indica esta posible interacción, al menos entre los volátiles liberados por la descomposición del caucho sintético y la hemicelulosa.

Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos en este apartado, se elige trabajar a una temperatura de reacción de 500°C, temperatura a la cual ya se habrá completado la pirólisis y por tanto se habrán descompuesto las muestras de ambos materiales en su totalidad. En la Figura 4 se puede encontrar los gráficos de conversión que justifican este hecho.

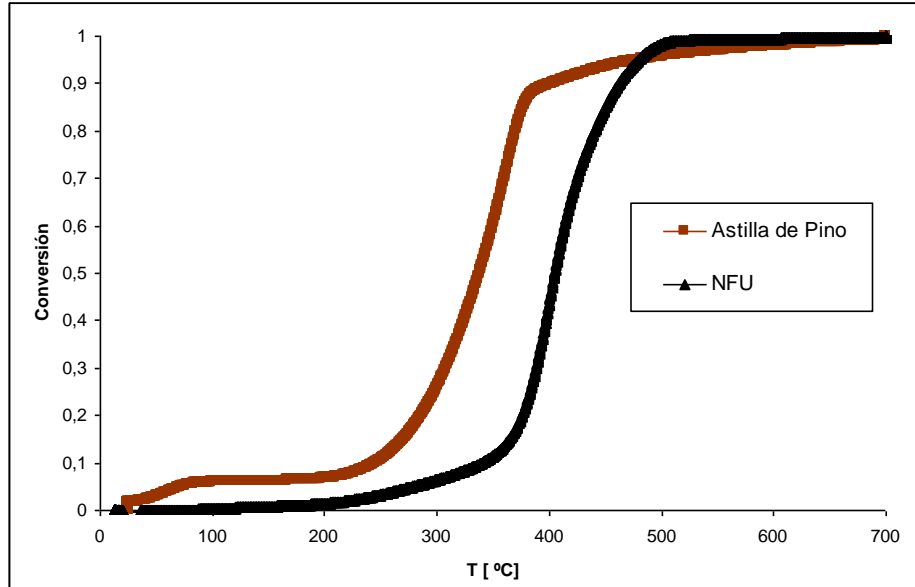


Figura 4. Conversión de las materias primas con una rampa de calentamiento de 20°C/ min.

CAPÍTULO 4. PIRÓLISIS EN REACTOR DE LECHO FIJO

Este capítulo se centra en la experimentación en un reactor de lecho fijo. Primero se describe el equipo utilizado, luego el procedimiento experimental, y finalmente se analizan los resultados obtenidos.

4.1. Descripción de la instalación experimental

En este apartado se describe la instalación experimental empleada.

4.1.1. Instalación utilizada

La instalación de pirólisis en lecho fijo está compuesta por:

- Sistema de alimentación de gas.
- Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento.
- Sistema de condensación.
- Sistema de recogida de gases.

En el Anexo 3 se puede observar una descripción detallada y un esquema de la instalación. En el Anexo 8 se muestran fotografías de la planta utilizada.

4.2. Procedimiento experimental

Una vez limpio el sistema se procede a preparar la instalación. Primero se procede con el llenado del reactor. Se introducen 20g de muestra en el reactor soportados por lana de acero, de manera que la muestra quede en la parte central del mismo y siempre a la misma altura. Seguidamente se acopla el depósito de recolección de líquidos a la parte inferior del reactor. Se hace pasar la conexión de paso del nitrógeno a través del lugar donde se encuentra el horno para aprovechar la energía del mismo y precalentar el nitrógeno antes de la entrada al reactor. Una vez acoplado el sistema, se introduce la bolsa en la parte final de la instalación para recoger los gases y se introduce el baño de hielo, de manera que el depósito quede sumergido en él. Una vez realizado el montaje, se comprueban las posibles fugas, y se procede a medir el flujo de nitrógeno para realizar el experimento.

Cuando la instalación se encuentra preparada, se procede con el ensayo de pirólisis. Se introduce nitrógeno al caudal fijado (400 mL N/min) para asegurar la rápida evacuación de los volátiles liberados, se enciende el horno y se fija la temperatura final de reacción en el controlador a 500°C. La rampa de calentamiento es de unos 40-50°C/min. Cuando se alcanzan 150°C se comienza a tomar tiempo y se abre la válvula de entrada de gases a la bolsa. A los 15 minutos se cierra la entrada de gases a la bolsa y se enfría la instalación. Mientras se enfría la instalación se procede con el análisis de los gases. Posteriormente, cuando la instalación se encuentra a una temperatura adecuada para retirar los productos líquidos y sólidos, se procede con la recogida de los mismos.

Una vez se pesan los sólidos y los líquidos para obtener el rendimiento producido, se procede a su análisis. Para ello se utilizaron diferentes técnicas analíticas. Para el sólido carbonoso se determinó el poder calorífico de las diferentes muestras. Para los líquidos obtenidos se analizó el contenido de agua, el número de acidez total (TAN), el pH, la densidad y la viscosidad de la muestra. También se sometieron a un análisis elemental y se determinó el poder calorífico de las muestras. Los gases obtenidos fueron determinados por cromatografía (gases permanentes e hidrocarburos ligeros). En el Anexo 4 se explican con más detalle estas técnicas utilizadas.

4.3. Resultados obtenidos

En este apartado se recogen los diferentes resultados obtenidos tras la realización de los experimentos. Las mezclas empleadas en este estudio (% en peso) han sido las siguientes:

- Biomasa/NFU: 100/0; 95/5; 90/10; 80/20; 60/40; 0/100

Para comprobar la reproducibilidad del sistema, se repitió el experimento 80/20 cinco veces. Las diferencias encontradas entre los resultados obtenidos, tanto en términos de rendimientos a cada una de las fracciones como en las características de las mismas, no superaron el 5 % de desviación respecto a su media.

4.3.1. Cálculo de rendimientos

El cálculo de los rendimientos obtenidos se realiza de la siguiente forma:

$$\% \text{ Líquidos} = \frac{\text{Masa de líquidos recogida}}{\text{Masa de biomasa fresca total}}$$

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Masa de sólidos recogida}}{\text{Masa de biomasa fresca total}}$$

El rendimiento a gas se calcula a partir de las composiciones de los gases obtenidas. El balance realizado a partir de las mismas se puede encontrar en el Anexo 5.

4.3.2. Rendimientos obtenidos en el lecho fijo

En la Tabla 3 se muestran los rendimientos obtenidos tras la co-pirólisis de las mezclas de biomasa y NFU. Puede observarse que el mayor rendimiento a líquidos se obtiene usando 100% biomasa (54%) mientras que el menor rendimiento se corresponde con 100% NFU (51,2%). Como cabe esperar, el rendimiento a char es el opuesto. Esto último es debido a la mayor presencia de volátiles en la biomasa que en los NFU (Tabla 1 y Tabla 2). También se explica por el menor contenido de carbono y carbono fijo de la biomasa respecto al NFU (Tabla 1 y Tabla 2).

Tabla 3. Rendimientos obtenidos en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho fijo.

Biomasa/NFU (% en peso)	Líquido (% en peso)	Char (% en peso)	Gas (% en peso)	TOTAL
100/0	54,0	22,0	16,3	92,3
95/5	52,0	23,5	14,4	89,9
90/10	52,0	23,0	13,8	88,8
80/20	53,0	24,0	13,6	90,6
60/40	51,5	27,0	12,7	91,2
0/100	51,2	35,6	6,8	93,6

4.3.3. Análisis del efecto sinérgico en el rendimiento a líquidos

El posible efecto sinérgico en los rendimientos a líquidos se estudia en esta sección. El rendimiento real es el mostrado anteriormente en la Tabla 3 mientras que el rendimiento teórico viene dado por la siguiente expresión [15]:

$$y = y_1 \times w_1 + y_2 \times w_2$$

donde y_1 e y_2 representan la producción de líquido cuando se tiene el 100% de muestra de NFU y biomasa respectivamente, w_1 y w_2 son los porcentajes en peso de masa de NFU y biomasa en la mezcla a tratar.

Puede observarse que no hay efectos claros de sinergia en cuanto a valores de rendimiento obtenidos (Tabla 4). No deben existir muchas interacciones entre las moléculas de vapor pirolíticas desprendidas en la reacción, que provoquen un efecto en cuanto a los valores de las cantidades de producto obtenidas. Este hecho, no indica que no se mejoren las propiedades de la fracción líquida obtenida. Los efectos experimentales y teóricos de los productos obtenidos se discutirán en los siguientes apartados atendiendo a la caracterización del mismo, de la misma manera que se ha realizado en este apartado.

Tabla 4. Análisis efecto sinérgico en el rendimiento a líquidos en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas empleadas tras la experimentación con reactor de lecho fijo.

Biomasa/NFU (% en peso)	Producción teórica (% en peso)	Producción real (% en peso)
100/0	-	54,0
95/5	53,8	52,0
90/10	53,7	52,0
80/20	53,4	53,0
60/40	52,9	51,5
0/100	-	51,2

4.3.4. Caracterización del líquido obtenido

Para su evaluación como combustible líquido, se midieron las propiedades más características tales como densidad, contenido de H₂O, viscosidad, pH y número de acidez total (TAN). En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en dichos análisis. Los valores teóricos se calculan a partir de los experimentos 100/0 y 0/100 suponiendo la linealidad en el proceso.

Tabla 5. Caracterización del líquido obtenido en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho fijo. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	H₂O (% en peso)	TAN (mg KOH/g)	pH	Viscosidad (cP)	Densidad (g/cm³)
100/0	24,5	109,2	1,9	8,1	1,2
95/5	27,3 (23,3)	105,6 (104,4)	2,0 (2,1)	5,7 (8,1)	1,1 (1,2)
90/10	28,0 (22,2)	84,1(99,6)	2,0 (2,3)	6 (8,1)	1,1 (1,2)
80/20	25,7 (19,8)	93,3 (90,0)	2,1(2,7)	6,8 (8,2)	1,1 (1,1)
60/40	23,4 (15,1)	63,2 (70,8)	2,3 (3,5)	15,8 (8,2)	1 (1,1)
0/100	< 1	13,2	5,8	8.4	0,9

El contenido de agua para cada una de las mezclas no sigue una tendencia clara, y se mantiene entre valores de 23-28 %, valores típicos encontrados en la bibliografía de líquidos tras la pirólisis de biomasa solamente [39, 40]. Los valores para las distintas mezclas se encuentran por encima de los esperados teóricamente. Este hecho se puede explicar por el efecto catalítico de las cenizas en el propio char a favor de esta formación de agua [40, 41] , de ahí que no bajen conforme a lo esperado teóricamente, ya que esta formación de agua no es debido a la humedad inicial de la biomasa, porque se introduce prácticamente seca, sino al propio proceso.

En este sentido, los líquidos procedentes de la pirolisis de biomasa y sus mezclas con NFU se pueden considerar micro-emulsiones acuosas de productos de la descomposición de la holocelulosa [42]. Afortunadamente, sólo se obtiene una fase, hecho que corroboran varios autores para los líquidos de la pirolisis de biomasa, donde aseguran no haber diferenciación de fases por debajo de valores de contenido de agua del 30% [43]. A esta concentración, el agua es miscible con los componentes del líquido debido al efecto de solubilización de otros compuestos hidrofílicos polares (ácidos de bajo peso molecular, hidroxialdehídos y cetonas), la mayoría originados por la descomposición de carbohidratos [13]. La presencia de agua tiene efectos tanto negativos como positivos en cuanto a las propiedades del líquido. Por una parte, reduce el valor del poder calorífico, puede provocar corrosión y puede producir problemas en quemadores. Por otra parte, reduce la viscosidad del líquido, lo cual es beneficioso para la combustión (bombeo y atomización) conduciendo a un perfil de temperatura más uniforme en el cilindro de un motor diesel y para reducir las emisiones de NO_x [13].

El bajo pH encontrado en los líquidos donde predomina la biomasa indica el carácter ácido de estos líquidos. Estos valores van aumentando a medida que la cantidad de NFU alimentada es mayor, por lo que disminuye la acidez de la muestra. El TAN es un mejor indicador de los problemas potenciales de corrosión del líquido. Su valor se reduce a medida que se aumenta la cantidad de NFU en la alimentación, y por tanto se minimizan estos problemas. Comparando con los valores teóricos, el TAN, al contrario

que el pH, presenta valores cercanos o por debajo de lo esperado. Para la mezcla 60/40 se produce una mayor disminución respecto a lo esperado. En este caso se tiene una relación más equilibrada de ambas materias en la alimentación y, probablemente, exista mayor interacción entre los volátiles que den origen a reacciones que favorezcan esta disminución. Este hecho puede ser un indicativo de que en otro tipo de reactor, o con otra rampa de calentamiento más rápida, donde los volátiles de ambas materias se desprendan al mismo tiempo, pueda haber efectos más significativos en las propiedades de este líquido y que lleven a una mejora mayor a la ya producida por simple efecto aditivo en las características de los productos.

La viscosidad del líquido obtenido comprende valores entre 5,7 y 15,8 cP, valores más altos si se comparan con la gasolina o el diesel [45]. Para mezclas donde la cantidad de NFU es pequeña, se produce una mejora, ya que disminuye hasta valores por debajo de lo esperado teóricamente.

Por otra parte, se determinó también tanto el Poder Calorífico Superior (PCS) como el Poder Calorífico Inferior (PCI) de estos líquidos (Tabla 6), así como el análisis elemental de los mismos (Tabla 7).

Tabla 6. PCS y PCI del líquido obtenido en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho fijo. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
100/0	3640	3217
95/5	3515 (3969)	3097 (3539)
90/10	3622 (4299)	3174 (3860)
80/20	3950 (4958)	3506 (4504)
60/40	5130 (6275)	4638 (5790)
0/100	10228	9650

Tabla 7. Análisis elemental del líquido obtenido para cada mezcla en la co-pirólisis de biomasa y NFU tras la experimentación con reactor de lecho fijo. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	Análisis Elemental (% peso)				
	Carbono	Hidrógeno*	Nitrógeno	Azufre	Oxígeno
100/0	40,81	8,36	0,67	0,00	50,16
95/5	40,91(43,05)	8,25 (8,51)	0,92 (0,71)	< 0,10 (0,04)	49,92 (47,69)
90/10	40,72 (45,29)	8,84 (8,67)	0,91 (0,75)	< 0,10 (0,08)	49,53 (45,22)
80/20	42,85 (49,76)	8,77(8,97)	0,70 (0,82)	< 0,10 (0,16)	47,68 (40,29)
60/40	57,60 (58,71)	9,72 (9,58)	0,94 (0,97)	0,34 (0,34)	31,4 (30,41)
0/100	85,56	11,42	1,43	0,80	0,79

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

A partir de la mezcla 80/20 se observa que el poder calorífico (PC) sigue una tendencia clara de aumento. Sin embargo, los valores de las mezclas Biomasa/NFU siguen siendo bajos si se comparan con el fuel oil comercial [46]. A partir de mezclas con pequeñas cantidades de NFU en la alimentación (95/5 y 90/10) no se observa una mejora en este valor, sino que prácticamente se mantiene. En el análisis elemental

mostrado en la Tabla 8 se observa que se consigue reducir el contenido de oxígeno, que era uno de los objetivos iniciales. Estos resultados son por otra parte, menores a los esperados teóricamente, salvo en la mezcla 60/40 donde estos valores se acercan a lo esperado. Este hecho puede deberse a lo comentado anteriormente en referencia al TAN. Es decir, a mayores cantidades de NFU, mayor efecto en cuanto a las propiedades en este tipo de reactor.

Además, añadir pequeñas cantidades de NFU en la alimentación no produce un aumento significativo en el contenido en S en el líquido, manteniéndose en valores bajos, por debajo del 0,1 % (Tabla 7), uno de los factores potenciales a crear problemas a la hora de realizar la co-pirólisis con NFU.

4.3.5. Caracterización del char obtenido

La caracterización del char obtenido se realiza mediante la determinación del poder calorífico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Poder calorífico del char obtenido en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho fijo. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
100/0	7334	7296
95/5	7566 (7308)	7537 (7271)
90/10	7412 (7282)	7380 (7246)
80/20	7393 (7231)	7366 (7196)
60/40	7195 (7127)	7170 (7097)
0/100	6817	6798

Al realizar la co-pirólisis se produce un aumento del PC en el char que sumado a su alta reactividad [36], resulta de interés su utilización como combustible en procesos de combustión. Comparando con los valores teóricos, se observa un aumento de dichos valores en relación a lo esperado.

Además, el elevado porcentaje de carbono que presenta este tipo de material le convierte en un material de alto valor añadido que resulta interesante para su comercialización como precursor para la obtención de carbón activo [47].

4.3.6. Caracterización de gas obtenido

A continuación se muestran las composiciones del gas obtenido tras la co-pirólisis de biomasa y NFU en la instalación del reactor de lecho fijo (Tabla 9). La composición está dada en base libre de O₂ y N₂.

Tabla 9. Composición de la fracción gaseosa (% volumen) en base libre de N₂ y O₂ para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho fijo.

Gas	Biomasa /NFU (% peso)					
	100/0	95/5	90/10	80/20	60/40	0/100
H ₂	1,94	3,59	3,76	6,20	6,62	23,94
CO	40,68	39,44	39,13	34,29	28,30	4,15
CO ₂	42,24	39,56	38,27	36,96	32,40	6,23
CH ₄	11,02	11,46	11,49	10,64	10,25	8,10
C ₂ H ₄	0,66	0,86	0,81	0,79	0,94	1,66
C ₂ H ₆	1,04	1,22	1,18	1,28	1,35	2,01
C ₃ H ₈	1,80	0,53	0,70	0,91	0,70	3,11
C ₃ H ₆	0,61	0,94	0,75	0,79	0,94	3,04
C ₄ H ₁₀	0,00	2,41	3,92	8,15	18,51	47,75
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A partir de estas concentraciones se estima el PC del gas con el fin de obtener una posible aplicación (Tabla 10).

Tabla 10. Estimación del poder calorífico del gas de pirólisis para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho fijo.

Biomasa/NFU (% en Peso)	100/0	95/5	90/10	80/20	60/40	0/100
PC(MJ/Nm ³)	2,80	3,68	3,15	3,61	5,87	10,83

En el Anexo 7 se puede ver más detallado este cálculo. Como cabe esperar, el PC de los gases aumenta si se mezcla la biomasa con NFU. En este sentido, aumenta la concentración de los hidrocarburos elevando así su poder calorífico. Por otra parte, los valores obtenidos para las mezclas presentan valores bajos si los comparamos con el gas natural (45-50 MJ/Nm³).

4.3.7 Conclusiones tras la experimentación en reactor de lecho fijo

Tras la co-pirólisis de biomasa y NFU en un reactor de lecho fijo se extraen las siguientes conclusiones:

El hecho de introducir pequeñas cantidades de NFU en la alimentación produce una mejora en la fracción líquida. Esta mejora de la fracción líquida queda reflejada sobre todo en las propiedades de TAN, pH, viscosidad, PC, y contenido de oxígeno. Se reduce el TAN y aumenta el pH, por lo que se reducen en cierta medida los problemas potenciales de corrosión y acidez. Aumenta el PC, lo que lo hace más interesante para su utilización como combustible. Baja el contenido en oxígeno, que era uno de los objetivos iniciales y además el azufre encontrado no se ve incrementado de una manera sustancial. También es destacable que, cuando ambas materias primas son pirolizadas a la vez, se mantiene una alta conversión a líquido a la vez que se mejoran las propiedades citadas anteriormente.

Para una mezcla donde la cantidad de NFU procesada es importante en relación con la cantidad de biomasa, se observa unos efectos más significativos en cuanto a estas propiedades. Este hecho puede ser debido a que la cantidad de volátiles desprendidos simultáneamente de cada materia prima es mayor y por tanto se producen más interacciones que puedan provocar estos cambios en las propiedades. Al estar trabajando con un reactor de lecho fijo donde se tiene una rampa de calentamiento de unos 40-50 °C/min, no se produce una desvolatilización conjunta de las diferentes materias primas (de acuerdo al estudio termogravimétrico realizado anteriormente).

Por tanto, a la vista de los resultados y teniendo en cuenta este hecho, resulta muy interesante realizar un estudio a escala piloto con otro tipo de tecnología, donde se produzca un calentamiento más rápido y, por tanto, se produzca la desvolatilización de ambas materias primas simultáneamente. En el capítulo siguiente se discutirán estos resultados.

CAPÍTULO 5. PIRÓLISIS EN REACTOR DE LECHO MÓVIL

Este capítulo se centra en la experimentación en un reactor de lecho móvil de tipo tornillo sin-fin. Primero se describe el equipo utilizado, luego el procedimiento experimental, y finalmente se analizan los resultados obtenidos.

En los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho móvil se han utilizado las siguientes mezclas biomasa/NFU: 100/0, 90/10, 80/20 y 0/100. La elección de estos experimentos queda también justificada por el hecho de que a una escala industrial resulta más interesante utilizar pequeñas cantidades de NFU y grandes de biomasa para su procesado. Además, uno de los objetivos de este trabajo es conseguir un combustible renovable mejorado, por lo que la cantidad de NFU a procesar ha de ser menor en comparación con la biomasa.

5.1. Descripción de la instalación experimental

En este apartado se describe la instalación experimental empleada. En el Anexo 6 se puede observar una descripción detallada y un esquema de la instalación. En el Anexo 8 se muestran fotografías de la planta utilizada.

5.1.1. Instalación utilizada

La instalación de pirólisis en lecho móvil está compuesta por:

- Sistema de alimentación de gas
- Zona de alimentación del sólido
- Sistema de recogida de sólidos
- Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento
- Sistema de condensación
- Sistema de combustión del gas.

5.2 Procedimiento experimental

Lo primero que se realiza es el calibrado de las tolvas de alimentación, midiendo las revoluciones por minuto del tornillo sin-fín del reactor a distintas velocidades y pesando la cantidad que se procesa a las distintas revoluciones para cada tipo de material y las mezclas que se van a alimentar en el reactor. De esta manera se puede calcular la cantidad alimentada por minuto y ajustar el tiempo de residencia de los sólidos dentro del reactor.

Se prepara la instalación ajustando bien las conexiones entre las diferentes partes de la instalación para evitar posibles fugas durante el experimento. El siguiente paso consiste en calentar el reactor por medio del horno hasta una temperatura de unos 150°C superior a la fijada para el experimento (500°C), ya que la reacción de pirólisis es endotérmica y hasta que se alcance el estado estacionario se necesitará un aporte mayor de energía. Mientras se calienta, se hace pasar un pequeño flujo de N₂ a través de la instalación medido a través de un controlador. Seguidamente se abre la válvula de paso del agua, para llenar los condensadores y hacer pasar el agua a través de la carcasa de los mismos. Mientras se espera hasta que se caliente la instalación se puede proceder con el llenado de la tolva de alimentación. Una vez se alcanza la temperatura necesaria,

se fija el caudal de N₂ para el experimento (5 L N/min) y se enciende el quemador de gases. A partir de este momento se puede proceder con el ensayo de pirólisis con una alimentación de 4 kg/h.

5.3. Resultados obtenidos en el lecho móvil

En este apartado se recogen los diferentes resultados tras los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho móvil. El experimento 90/10 se ha realizado tres veces para comprobar la reproducibilidad del sistema. La diferencia entre los resultados obtenidos no ha superado el 5 % de desviación respecto a su media tanto en términos de rendimiento a cada una de las fracciones como en las características de las mismas. El valor mostrado es la media.

5.3.1 Rendimientos obtenidos

Tras la experimentación con el reactor de lecho móvil se obtuvieron los rendimientos mostrados en la Tabla 11. Los valores teóricos se calculan a partir de los experimentos 100/0 y 0/100 suponiendo la linealidad en el proceso.

Tabla 11. Rendimientos obtenidos tras la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho móvil. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	Líquido (% en peso)	Char (% en peso)	Gas (% en peso)	TOTAL
100/0	52,0	25,3	26,6	103,9
90/10	55,9 (50,6)	26,7 (27,6)	22,6 (25,5)	105,2
80/20	48,9 (49,3)	33,3 (29,9)	17,5 (24,5)	99,7
0/100	38,3	48,3	15,9	102,5

El rendimiento a líquido representado en la Tabla 11 es el obtenido una vez se alcanza el estado estacionario. Los mayores rendimientos se obtienen para los experimentos donde la cantidad de biomasa alimentada es mayor: 52% (100/0) y 55,9% (90/10). El menor rendimiento se obtiene al pirolizar NFU solamente (38,3 %).

Comparando con los resultados teóricos, se observa un claro aumento en la producción en el experimento 90/10, lo que quiere decir que se ha producido un efecto sinérgico en favor a esta producción de líquido.

En comparación con los resultados obtenidos en el lecho fijo, no se observan tendencias muy claras. Las diferencias observadas en torno a 3 o 4 puntos porcentuales no son significativas, y pueden ser atribuidas al error experimental. A continuación se estudiarán los resultados obtenidos tras la caracterización de los productos.

5.3.2 Caracterización del Líquido obtenido

Para el líquido obtenido se realizaron los mismos análisis que para las muestras obtenidas en lecho fijo. Es decir, se analizaron las propiedades para su evaluación como combustible líquido (Tabla 12).

Tabla 12. Caracterización del líquido obtenido tras la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho móvil. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	Contenido de agua (% en peso)	TAN (mg KOH/g muestra)	pH	Viscosidad (cP)	Densidad (g/cm ³)
100/0	25,9	97,3	2,3	6,5	1,2
90/10	25,3 (23,4)	75,1 (88,3)	2,5 (2,8)	8,2 (6,2)	1,1 (1,1)
80/20	29 (20,8)	71,1 (79,4)	2,5 (3,4)	8,3 (5,8)	1,1(1,1)
0/100	0,5	7,70	7,6	< 3	0,9

Tal y como sucedía con los resultados del capítulo anterior, no se encuentra una clara tendencia en cuanto al contenido de agua para las distintas mezclas estudiadas. Esto es debido a lo comentado anteriormente sobre la acción catalítica del propio char hacia la formación de agua. Por otra parte, estos líquidos también presentan una sola fase, pero se observa la formación de emulsiones. A continuación se muestran diferentes fotografías de las muestras tomadas con el microscopio óptico (Horiba Jobin Yvon HR800 UV), en las que se puede apreciar la complejidad de los líquidos debido a la formación de estas emulsiones, sobre todo en los líquidos procedentes de la pirólisis de biomasa y para las distintas mezclas (Figura 8). De acuerdo con García-Pérez [48], la compleja estructura de los líquidos de pirólisis de biomasa se debe principalmente a la presencia de compuestos de diferente naturaleza como char, ceras, micelas y compuestos pesados en una matriz de holocelulosa y agua.

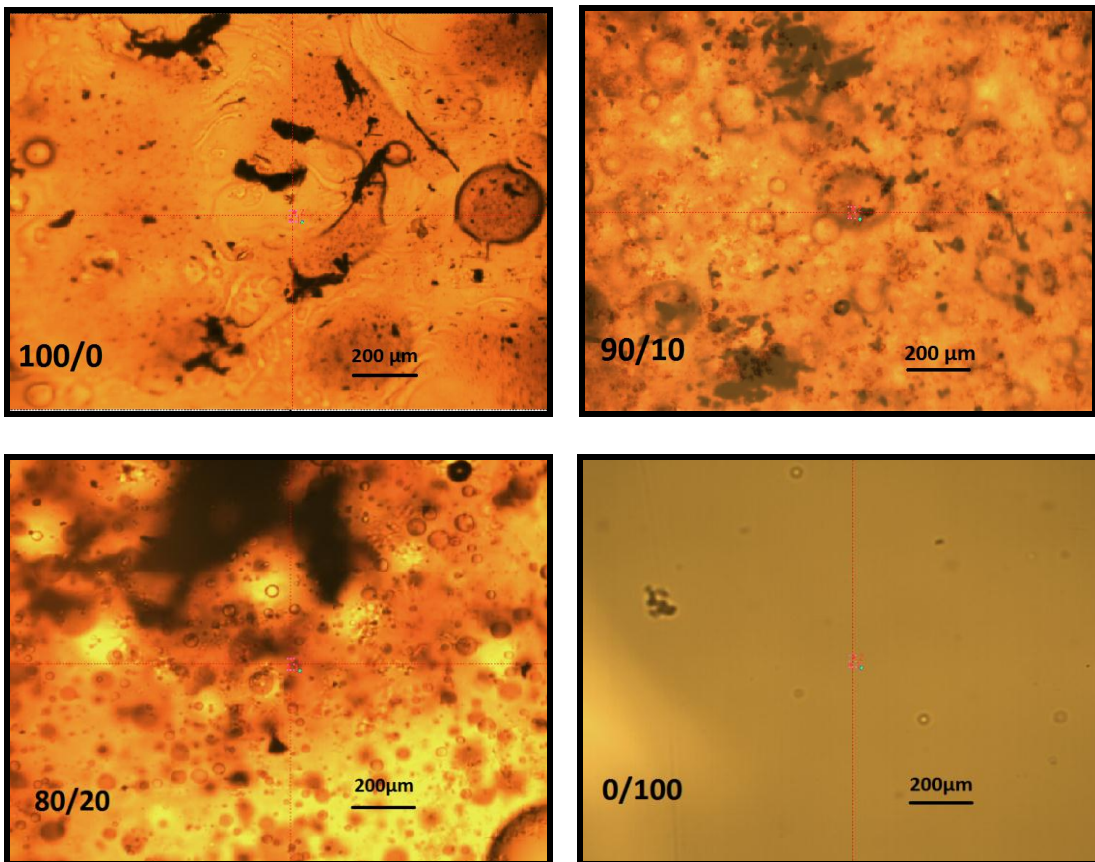


Figura 8. Imágenes obtenidas en el microscopio del líquido obtenido con reactor de lecho móvil

El pH aumenta si se realiza la co-pirólisis, por lo que el carácter ácido disminuye. El TAN disminuye, reduciéndose así los problemas potenciales de corrosión. En relación al TAN, comparando con los resultados teóricos, se observan valores más bajos de lo esperado, lo que quiere decir que se ha producido un efecto sinérgico en esta propiedad, que mejora en mayor medida los problemas potenciales de corrosión esperados el líquido.

Tanto el Poder Calorífico Superior (PCS) como el Poder Calorífico Inferior (PCI) de estos líquidos se muestran en la Tabla 13. El análisis elemental se muestra en la Tabla 14.

Tabla 13. Poder calorífico del líquido obtenido la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho móvil. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
100/0	3881	3550
90/10	4533 (4517)	4515 (4163)
80/20	5999 (5153)	5981 (4776)
0/100	10243	9681

Tabla 14. Análisis elemental del líquido obtenido en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho móvil. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	Análisis Elemental (% peso)				
	Carbono	Hidrógeno*	Nitrógeno	Azufre	Oxígeno
100/0	38,76	6,53	0,43	0,00	54,28
90/10	41,24 (43,57)	6,85 (6,99)	0,46 (0,47)	0,23 (0,07)	49,35 (48,90)
80/20	44,50 (48,38)	7,76 (7,45)	0,48 (0,51)	0,42 (0,13)	46,53 (43,53)
0/100	86,88	11,11	0,82	0,67	0,52

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

La tendencia encontrada en cuanto al PC sigue el criterio esperado y el mostrado por los experimentos en lecho fijo, es decir, aumenta al aumentar la cantidad de NFU en la alimentación (Tabla 13). Sin embargo, los líquidos obtenidos para las diferentes mezclas presentan valores de PC relativamente mayores que para los encontrados utilizando un reactor de lecho fijo. No es de extrañar que se produzcan este tipo de diferencias, ya que se trata de dos tipos diferentes de reactores y por tanto, la interacción entre las partículas y los radicales desprendidos en la pirólisis no es la misma. Por otra parte, si se comparan con los valores teóricos, se aprecia una mejora. Esta mejora se produce en mayor medida para el experimento 80/20, donde el valor se incrementa en un orden de unas 1000 kcal/kg.

Si atendemos al análisis elemental, se observa una reducción en el contenido de oxígeno de los líquidos, cumpliendo así uno de los objetivos planteados inicialmente.

Tabla 15. Tabla comparativa de propiedades de líquido de pirólisis y co-pirólisis obtenido, diesel, gasolina y gasóleo pesado [13, 45]

Propiedad	Líquidos de pirólisis de Biomasa	Líquido co-pirólisis Biomasa / NFU	Diesel	Gasolina	Gasóleo pesado
Humedad, % en peso	25,9	25,3 - 29	< 0,1	< 0,1	0,1
pH	2,3	2,5	-	-	-
Densidad relativa	1,2	1,1	0,838	0,723	0,94
Composición elemental, % en peso					
C	38,76	41,24 - 44,50	86,6	84,5	85
H	6,53	6,85 - 7,76	13,3	13,1	11
O	54,28	46,53 - 47,19	1,8	-	1,0
N	0,43	0,46 - 0,48	0,0065	-	0,3
S	0	0,23 - 0,42	0,11	< 0,0001	-
Poder calorífico superior, kcal/kg	3881	4533 - 5999	10870	11300	40
Viscosidad (a 50 °C), cP	6,5	8,3	2,1	0,12	180

Las propiedades de los líquidos de pirólisis obtenidos en comparación con el diesel, la gasolina y el gasóleo pesado se muestran en la Tabla 15. Como se puede observar, los líquidos obtenidos tras la co-pirólisis se caracterizan por tener un alto contenido de agua (hasta 25 - 29% en peso, frente al 0,1% del resto), un pH ácido debido a la presencia mayoritariamente de ácidos carboxílicos y un poder calorífico cuyo valor es cercano a la mitad de los combustibles convencionales. Al tener este contenido de agua elevado, los líquidos son inmiscibles con combustibles convencionales. Químicamente, el líquido puede contener una mezcla compleja de agua, guayacoles, catecoles, sirringoles, vainillina, furancarboxaldehídos, isoeugenol, pirones, ácido acético, ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos, hidroxialdehídos, azúcares, compuestos fenólicos, entre otros [13]. Esta matriz compleja, formada básicamente por compuestos oxigenados, resulta en una inestabilidad química del líquido en comparación con los combustibles fósiles, por lo que la adición de solventes o aditivos puede ser necesaria para evitar su envejecimiento. Aunque las propiedades del líquido dependen básicamente del tipo de materia prima y del proceso utilizado para su obtención.

5.3.3 Aplicación líquido de pirolisis

Los líquidos procedentes de la pirólisis de biomasa pueden ser considerados con un balance neutro de CO₂ y tienen bajo contenido en azufre comparado con la mayoría de los combustibles fósiles, por ejemplo el diesel (Tabla 15). Existen diferentes experiencias en la directa aplicación de los líquidos obtenidos tras la pirolisis en

motores alternativos de combustión interna como los reportados por Solantausta et al. [49, 50, 51] y también, en turbinas [52, 53] pese a que los problemas ya comentados en cuanto a su alto contenido en oxígeno y como consecuencia, su bajo poder calorífico y la inmiscibilidad con otros combustibles [13], dificulten el alcance de una buena eficiencia.

De acuerdo con Czernik & Bridgwater [13], la alta viscosidad, la corrosión y la formación de coque son probablemente los mayores problemas que limitan la aplicación de los líquidos procedentes de la pirólisis de biomasa. Tras los experimentos realizados se ha conseguido reducir en mayor o menor medida alguno de estos problemas, así como reducir el contenido de oxígeno y aumentar el poder calorífico. Sin embargo, sería recomendable realizar una mejora de las propiedades del líquido antes de su uso directo en máquinas térmicas y también como fuente de producción de productos químicos. No obstante, estudios previos demuestran la viabilidad de usar biocombustibles procedentes de la pirólisis de biomasa en motores de gasóleo con pruebas de combustión de hasta 12 horas [54], por lo que el uso de estos líquidos con mejores prestaciones debería ser también posible. Conviene mencionar que no se han encontrado resultados de combustión en motores de líquidos procedentes de la co-pirólisis de biomasa y NFU.

5.3.4 Caracterización del char obtenido

La caracterización del char obtenido se realiza mediante la determinación del poder calorífico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Poder calorífico del char obtenido en la co-pirólisis de biomasa y NFU para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor continuo. Los valores entre paréntesis indican el valor teórico esperado a partir de los experimentos 100/0 y 0/100.

Biomasa/NFU (% en peso)	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)
100/0	7206	7174
90/10	7160 (7225)	7130 (7176)
80/20	7090 (7244)	7052 (7179)
0/100	7396	7198

La caracterización del char refleja unos resultados similares a los obtenidos en el lecho fijo. Los valores se mantienen dentro del rango esperado y las conclusiones obtenidas son por tanto las mismas. Es decir, el uso del char puede ser interesante para la obtención de carbón activo debido a su alto valor añadido, y en procesos de combustión debido a su alta reactividad.

5.3.4 Caracterización del gas obtenido

En la Tabla 17 se muestra la composición de los gases a la salida del proceso y en la Tabla 18 se muestra el valor estimado del PC de los mismos (Anexo 8).

Tabla 17. Composición del gas de pirólisis para cada una de las mezclas la experimentación con reactor de lecho móvil.

Gas	Biomasa /NFU (% en peso)			
	100/0	90/10	80/20	0/100
H₂	1,95	2,43	3,65	4,64
CO	42,62	40,64	37,11	1,12
CO₂	42,09	42,32	40,01	4,33
CH₄	10,61	9,62	10,71	12,17
C₂H₄	0,83	1,15	1,99	4,84
C₂H₆	0,87	1,22	1,76	4,64
C₃H₈	0,95	1,34	1,81	5,94
C₃H₆	0,08	0,17	0,26	6,97
C₄H₁₀	0,00	1,11	2,69	55,36
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 18. Estimación del poder calorífico del gas de pirólisis para cada una de las mezclas tras la experimentación con reactor de lecho móvil.

Biomasa /NFU (% en peso)	100/0	90/10	80/20	0/100
PC(MJ/Nm³)	6,48	8,77	10,36	42,44

Los valores de PC del gas para la pirolisis de biomasa y para las distintas mezclas siguen siendo bajos, pero más altos que los encontrados con el lecho fijo por lo que resulta más positivo de cara a un escalado industrial. De esta manera, sería interesante realizar un estudio para determinar si este gas puede aportar la energía necesaria requerida para el propio proceso.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido profundizar en la obtención de una posible solución al problema ambiental de disposición de residuos como los neumáticos fuera de uso, mediante su valorización conjunta con biomasa. De esta manera se consigue profundizar en un método alternativo de producción de nuevos combustibles en fase líquida sustitutivos y/o complementarios al petróleo.

La realización del estudio en termobalanza en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 500°C, para la mezcla de astilla de pino y NFU, permitió observar la posible aparición de interacciones entre los volátiles desprendidos, lo que podría dar lugar a una mejora en la fracción condensable resultante tanto en términos de mayor rendimiento a líquidos como en términos de menor contenido de oxígeno y agua, y consecuentemente mayor poder calorífico.

Por otra parte, se analizaron los productos obtenidos tras la realización de los diferentes experimentos y se comprobó la escalabilidad del proceso, pasando de trabajar con un reactor de lecho fijo y pequeñas cantidades de muestra (hasta 20 gramos), hasta trabajar con un reactor de lecho móvil y mayores cantidades en la alimentación (hasta 4 kg/h). La caracterización de los productos obtenidos ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- La utilización de ambos sistemas (lecho fijo y lecho móvil) muestra una buena escalabilidad en cuanto a rendimientos obtenidos. Con el reactor de lecho móvil se produce un efecto sinérgico en algunas de las propiedades analizadas. Es decir, al tener una rampa de calentamiento más rápida, se produce la desvolatilización de ambas materias en menor tiempo, dando lugar a más interacciones que favorecen la mejora del líquido obtenido.
- Si se alimentan pequeñas cantidades de NFU mezcladas con biomasa, se mejoran ciertas propiedades de los líquidos en términos de disminución de contenido de oxígeno, aumento del PC y menor corrosividad. Por otra parte, no aumenta el contenido de azufre de manera sustancial. Por tanto, se cumple uno de los objetivos, a la vez de que se tiene en cuenta que se está valorizando un residuo que es necesario procesar. La aplicación directa principal que se le podría dar a este líquido debido a sus características, sería su utilización como materia prima en refinerías. Para otro tipo de aplicación directa, como su utilización en motores, se necesitaría realizar probablemente una mejora.
- A escala piloto y atendiendo a las cantidades de NFU alimentadas, se observan mejores propiedades en el líquido cuando la cantidad de NFU alimentada es mayor, sobre todo en términos de menor contenido de oxígeno y mayor poder calorífico. Por otra parte, la producción sigue manteniéndose en valores altos, e incluso cuando se tiene una alimentación 90/10, esta producción aumenta.

- El sólido carbonoso obtenido tras los experimentos se podría comercializar como precursor para la obtención de carbón activo debido a sus características. Es un material de un alto valor añadido que se ha obtenido a partir de un residuo. Además debido a su alta reactividad y a su poder calorífico, resultaría interesante en procesos de combustión.
- El poder calorífico de los gases obtenido aumenta conforme aumenta el contenido de NFU en la alimentación. No obstante, su poder calorífico es inferior al del gas natural.

CAPÍTULO 7. PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se plantean varias propuestas futuras realizar:

- Realizar estudios termogravimétricos con diferentes neumáticos y analizar su posible interacción con la biomasa. De esta manera, se podrían obtener diferentes curvas de desvolatilización que indicaran una mayor zona de interacción y, por tanto, dieran lugar a una posible mejora del líquido.
- Realizar estudios termogravimétricos con diferentes plásticos y analizar su posible interacción con la biomasa. En caso de existir esa posible interacción, realizar experimentos de co-pirólisis y analizar los resultados.
- Realizar experimentos de pirólisis catalítica de biomasa con catalizadores comerciales, baratos y abundantes tales como sepiolita, bentonita, dolomita, CaO, etc. en lecho fijo. Si se observan mejoras, comprobar la viabilidad de los resultados a escala piloto.
- Realizar experimentos de pirólisis de biomasa y pirólisis de NFU. De esta manera, se podrían mezclar directamente en diferentes proporciones, y comparar con los resultados procedentes de la co-pirólisis. Así, se analizarían las posibles interacciones durante el proceso.
- Realizar un estudio de los gases obtenidos tras la co-pirólisis de tal manera que se pueda comprobar si aportan la energía necesaria para el propio proceso.

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Internacional Energy Agency. World energy Outlook 2010. Executive summary. OECD/IEA 2010.
- [2] I.F. Elbaba, C. Wu, P.T. Williams. Catalytic Pyrolysis-Gasification of Waste Tire and Tire Elastomers for Hydrogen Production. *Energy Fuels* 24 (2010), 3928-3935.
- [3] G. Ramos, F. J. Alguacil and F. A. López. The recycling of end-of-life tyres. technological review. *Revista de metalurgia*, ISSN 0034-8570, Vol. 47, N° 3 (2011), 273-284.
- [4] I. Demiral, S. Sensöz. The effect of different catalyst on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse). *Bioresour. Technol.* 99 (2008), 8002-8007.
- [5] G. San Miguel, G.D. Fowler, C. Sollars. Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), 2430-2435.
- [6] Directiva 1999/31/CE, Relativa al vertido de residuos.
- [7] Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos. Gobierno de España.
- [8] A. Demirbas. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy covers Manage* 44 (2002), 486-498.
- [9] G.Chen, H. Spliethoff, J. Andries, M.P.Glazer and L.B Yang. Biomass Gasification in a circulating fluidized bed. part 1: Preliminary experiments and modelling development. *Enaergy Sources Part A* 26 (2004), 485-498.
- [10] K.M poh, H. Kong, Current status of biomass utilization in Malaysia Paper presented at second biomass-Asia workshop, Bangkok, December 13-15; 2005
- [11] C.D. Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Prog Energy Campus Sci* 34 (2008), 47-90.
- [12] D. Mohan, C. U. Pittman, P.H. Steele. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20: 848-889.(2006)
- [13] S. Czernik, A. V. Bridgwater. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* 18 (2004), 590-598.
- [14] A.M. Mastral, M.S. Callén, R. Murillo, T. García. Combustion of high calorific value waste material: organic atmospheric pollution. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), 4155-4158.
- [15] Q. Cao, L. Jin, W. Bao, Y. Lv. Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. *Fuel processing technology* 90 (2009), 337-342.

- [16] F. Ateş, A. E. Pütün, E. Pütün. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts. *Fuel* 85 (2006), 1851-1859.
- [17] O. Okay. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology* 88 (2007), 523-531.
- [18] A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, D. Yu. Murzin. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel* 87 (2008), 2493-2501.
- [19] S. Wang, M. Fang, C. Yu, Z. Luo, K. Cen. Flash pyrolysis of biomass particles in fluidized bed for bio-oil production. *China Particuology* 3 (2005), 136-140.
- [20] D.Y.C Leung, X.L. Yin, Z.L. Zhao, B.Y. Xu, Y. Chen. Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. *Fuel Process Technol.* 79 (2002), 141-155.
- [21] C. Díez, M.E. Sánchez, P. Haxaire, O. Martínez, A. Morán. Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed reactor laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor). *J.Anal.Appl.Pyrolysis* 74 (2005), 254-258.
- [22] J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, J.J. Rodríguez. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *J.Anal.Appl.Pyrol.* 58-59 (2001), 667-683.
- [23] E. Aylón, A. Fernandez-Colino, R. Murillo, M.V. Navarro, T. García, A.M. Mastral. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management* 30 (2010), 1220-1224.
- [24] S. Galvagno, S. Casu, T. Casabianca, A. Calabrese, G. Cornacchia. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. *Waste management* 22 (2002), 917-923.
- [25] W. Kaminsky, C. Mennerichv, Z. Zhang. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in fluidized bed. *J.Anal.Pyrolysis* 85 (2009), 334-337.
- [26] X. Dai, X. Yin, C. Wu, W. Zhang, Y. Chen. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. *Energy* 26 (2001), 385-399.
- [27] E. Aylón, A. Fernández-Colino, M.V. Navarro, R. Murillo, T. García, A.M. Mastral. Waste tire pyrolysis comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. *Ind. Eng.Chem.Res* 47 (2008), 4029-4033.
- [28] C. Berrueco, E. Esperanza, F.J. Mastral, J. Ceamanos, P. García-Bacaioca. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of Analytical Applied pyrolysis* 73 (2005), 65-73.

- [29] V.I. Sharypov , N.Marin, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov, V.L. Cebolla, J.V. Weber, Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part1: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 64 (2002), 15–28.
- [30] L.M. Zhou , Y.P. Wang, Q.W. Huang, J.Q. Cai. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 87 (2006), 963–969.
- [31] F. Paradela , F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, N. Lapa, Study of the co-pyrolysis of biomasa and plastic wastes. *Clean Techn Environ Policy* (2009), 115-122.
- [32] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, A. Gómez-Barea. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science* (2011), 1-20.
- [33] S. Sensöz, M. Can. Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia Ten.*) Chips 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields. *Energy Sources* 24 (2002), 347-55.
- [34] A.M. Mastral, M.S. Callén, M. Murillo, T. García. Combustion of High Calorific Value Waste Material: Organic Atmospheric Pollution. *Environ. Sci. Technol* 33 (1999), 4155-4158.
- [35] H. Yang , R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang. In-depht investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy Fuels* 20 (2006), 388-393.
- [36] M.V. Navarro, R. Murillo, A.M. Mastral, N. Puy, J. Bartroli. Application of the distributed activation energy model to Biomass and Biomass Constituents Devolatilization. *AIChE Journal* 55 (2009), 2700-2715.
- [37] E. Aylón. Diseño y optimización de una instalación para el tratamiento de neumáticos fuera de uso. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza , 2007.
- [38] P.T. Williams, S. Besler, Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel* 74 (1995), 1277 – 1283.
- [39] G.V.C. Peacocke, P.A. Russel, J.D. Jenkins, A. Bridgwater. Physical Properties of Flash Pyrolysis Liquids. *Biomass Bioenergy* 7 (1994), 169-178.
- [40] L. Fagernäs, Chemical and Physical Characterisation of Biomass-based Pyrolysis Oils. VTT Research notes 1706 (1995).
- [41] A. Oasmaa, Y. Solantausta, V. Arpiainen, E. Kuoppala, and K. Sipilä. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. *Energy Fuels* 24 (2010), 1380–1388.

- [41] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn. Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007), 136–146.
- [42] IEA Bioenergy – pyrolysis : http://www.pyne.co.uk/?_id=73
- [43] D. Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass Renewable and Sustainable. *Energy Reviews* 11 (2007), 1056-1086.
- [45] T. Imam, S. Capareda. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93 (2010), 170-177.
- [46] I. Rodríguez, M.F. Laresgoiti, M.A. Cabrero, A. Torres, M.J. Chomón, B. Caballero. Pyrolysis of scrap tires. *Fuel Processing Technology* 72 (2001) 9–22.
- [47] R. Murillo, M.V. Navarro, T. García, J.M. López, M.S. Callén, E. Aylón, A.M. Mastral. Production and application of activated carbons made from waste tire. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), 7228-7233.
- [48] M. García-Pérez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, D. Rodrigue, C. Roy. Multiphase Structure of Bio-oils. *Energy & Fuels* 20 (2006), 364-375.
- [49] Y. Solantausta, N.Nylund, M. Westerholm, T. Koljonen, A. Oasmaa. Wood-pyrolysis oil as fuel in a diesel-power plant. *Bioresource Technology* 46 (1993), 177-188.
- [50] Y. Solantausta, N. Nylund, S. Gust. Use of pyrolysis oil in a test diesel engine to study the feasibility of a diesel power plant concept. *Biomass and Bioenergy* 7 (1994), 297-306.
- [51] A. Shihaden, S. Hochgreb. Impact of biomass pyrolysis oil process condition on ignition delay in compression ignition engines. *Energy Fuels*, 16 (2002), 552–561.
- [52] G. López Juste, J.J. Salvá Monfort. Preliminary test on combustion of wood derived fast pyrolysis oils in a gas turbine combustor. *Biomass and bioenergy* 19(2000), 119-128.
- [53] R.G. Andrews, D. Fuleki; S. Zukowski, P. C. Patnaik. Results of Industrial Gas Turbine Tests using a Biomass-Derived Fuel, In: *Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibres and Materials*; R. P. Overend and E. Chornet, (Ed.), pp. 425-435, Elsevier Sciences Inc., NewYork, USA (1997).
- [54] B. Van de Beld, E. Holle, J. Florijn. An experimental study on the use of pyrolysis oil in diesel engines for CHP applications. 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin. (2011).

CAPÍTULO 9. ANEXOS

En este capítulo se presentan los 8 anexos a los que se han hecho referencia en el texto.

Anexo 1. Descripción y esquema de la termobalanza

La termobalanza SETARAM TGDTA-92 consta de una microbalanza situada en la parte superior, un horno eléctrico donde está situado el tubo reactor y un sistema de medición y control de temperatura en el interior. El equipo tiene controladores de flujo másico (BRONCKHORST HI-TEC EL-FLOW y BROOKS 5850TR) situados en una caja de mezclas para poder regular los caudales de gas que entran al reactor. Desde el ordenador, también se pueden accionar las electroválvulas para permitir el paso o no de los gases.

Existen dos vías, por las que se introducen los gases de reacción. Una vía superior por donde llega el N_2 para proteger la microbalanza y otra vía por donde se introduce más N_2 al reactor para arrastrar los productos liberados. La muestra es alcanzada por el conjunto de las dos corrientes. Un tubo de alúmina (diámetro interno = 17,7 mm) constituye el reactor. Éste además tiene una resistencia de grafito cilíndrica encargada de suministrar la energía necesaria.

Se pueden programar fácilmente calentamiento y enfriamiento así como las aperturas de las diferentes válvulas, y el tiempo de recogida de datos a través del programa informático instalado en el ordenador.

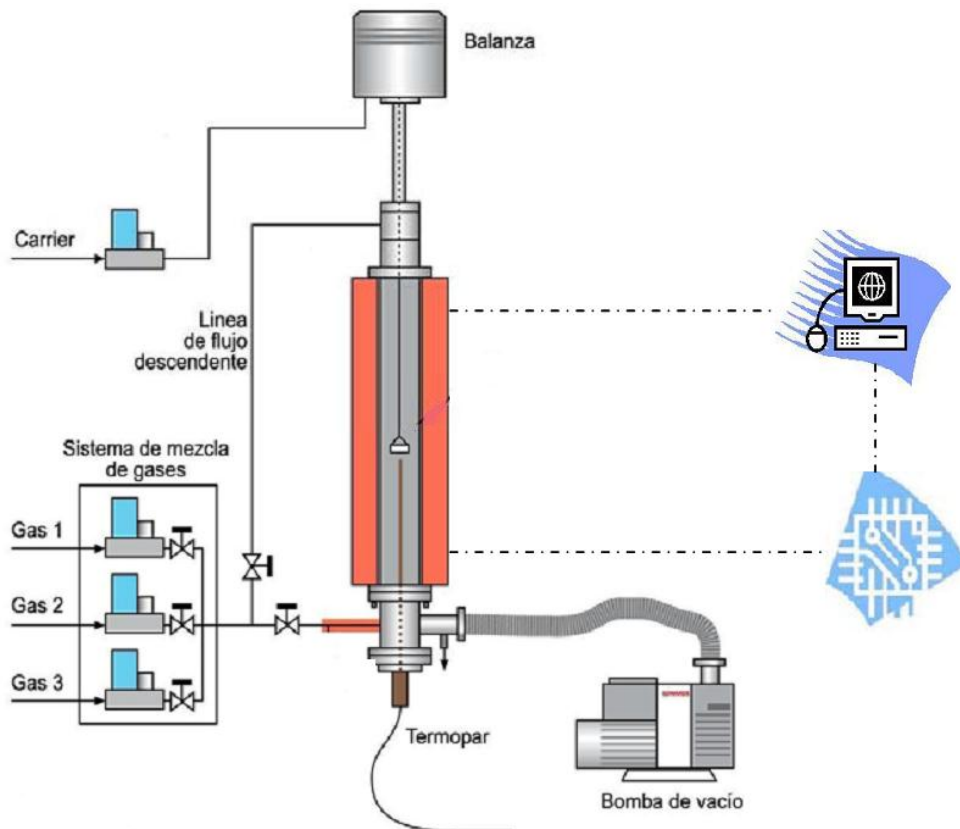


Figura A.1. Esquema de la termobalanza SETARAM TGDTA-92.

Anexo 2. Influencia de la rampa de calentamiento en el análisis termogravimétrico

En la reacción de pirólisis existen muchas variables que pueden afectar al valor de la velocidad de reacción, pero la rampa de calentamiento es una de las principales ya que determina el perfil de temperatura dentro de las partículas. Por otra parte, al aumentar la velocidad de calentamiento en una reacción química de descomposición, aumenta la velocidad de reacción.

Este hecho se puede observar en las Figuras A.2 y A.3, ya que conforme se aumenta la rampa de calentamiento, más aguda es la forma de los picos al ocurrir la reacción a una mayor velocidad.

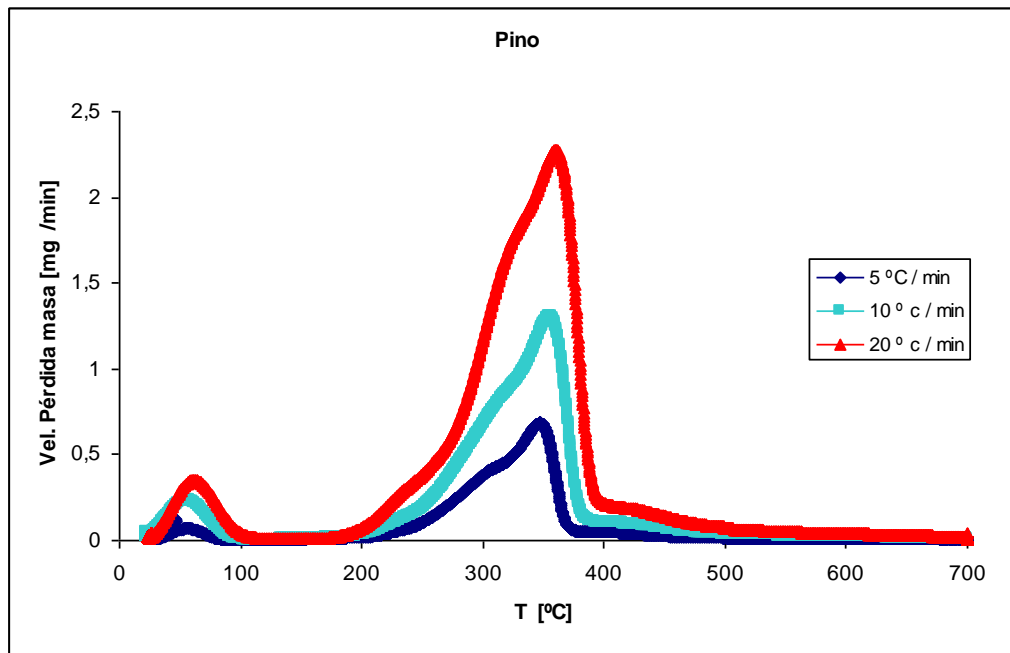


Figura A.2. Evolución de la velocidad de pérdida de masa de la astilla de pino para tres rampas de calentamiento diferentes.

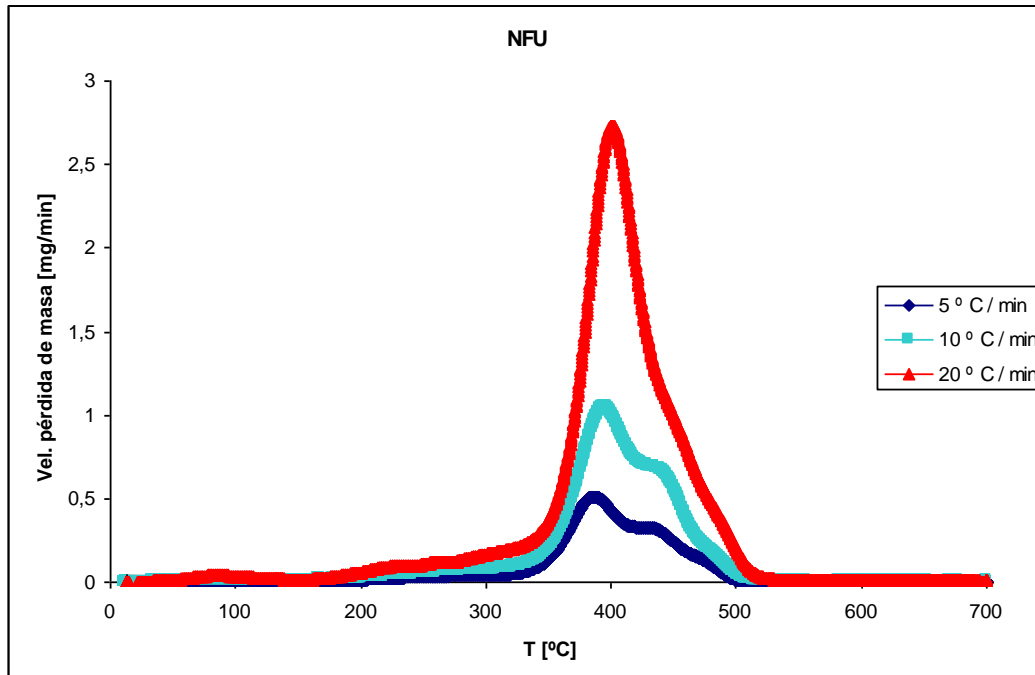


Figura A.3. Evolución de la velocidad de pérdida de masa NFU para tres rampas de calentamiento diferentes.

Por otra parte, en las figuras A.4 y A.5 se puede observar la evolución de la conversión en función de la temperatura, para las tres rampas de calentamiento estudiadas, para las diferentes materias primas estudiadas. Estas curvas prácticamente son idénticas, pero se observa que para una misma temperatura, cuanto mayor es la rampa de temperatura, menor es la conversión alcanzada. El rango de temperaturas donde mejor se aprecia este comportamiento es en el comprendido entre 300 y 400 °C. Aunque a menor rampa de calentamiento, la velocidad de reacción es menor, las muestras disponen más tiempo para poder reaccionar, de ahí este comportamiento.

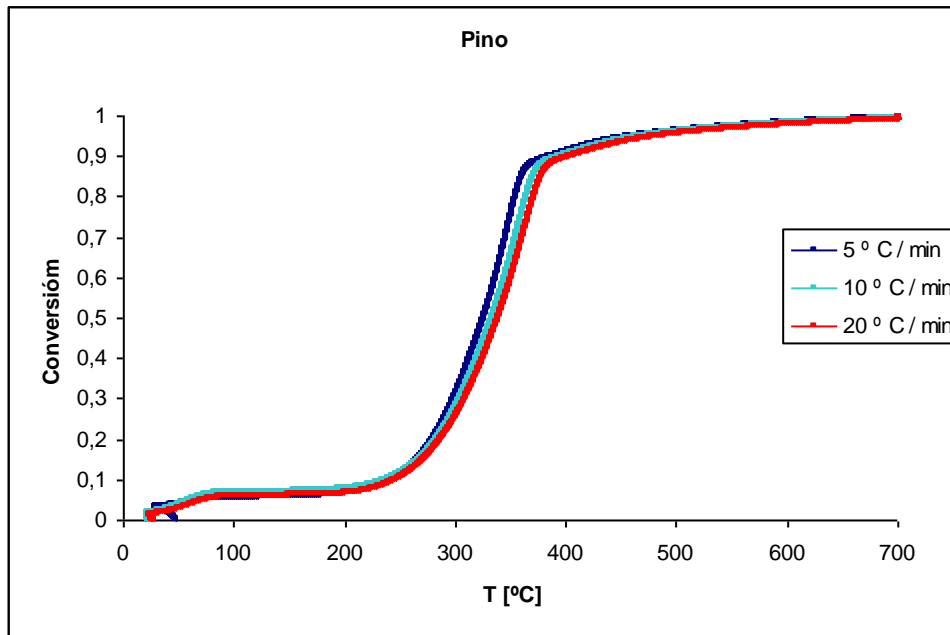


Figura A.4. Evolución de la conversión la astilla de pino con la temperatura para tres rampas de calentamiento diferentes

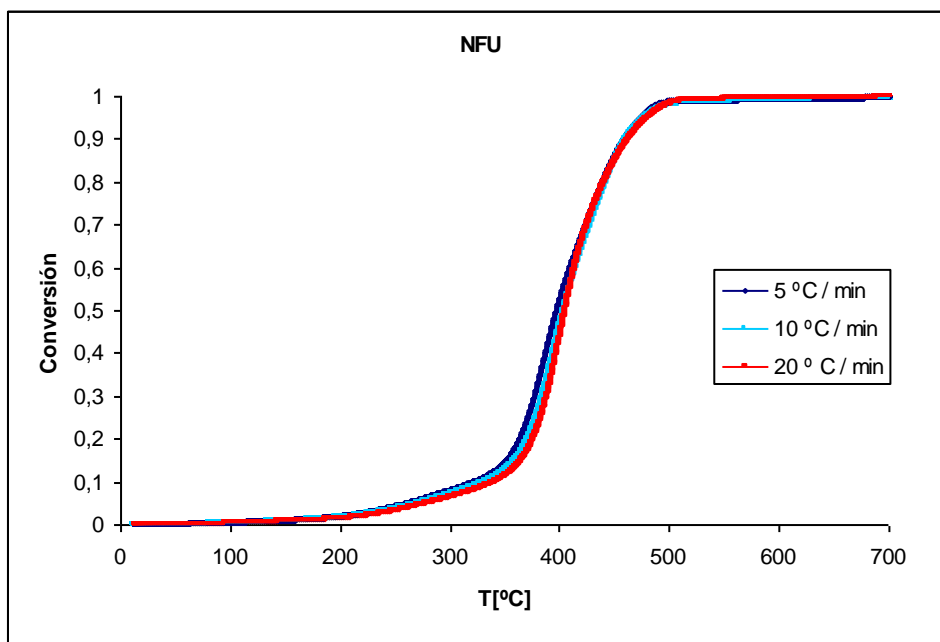


Figura A.5. Evolución de la conversión del NFU con la temperatura para tres rampas de calentamiento diferentes.

Anexo 3. Descripción y esquema de la planta de lecho fijo utilizada durante la experimentación.

A continuación se describirá el sistema utilizado durante la experimentación.

En la instalación de pirólisis en lecho fijo se pueden diferenciar varias zonas:

- Sistema de alimentación de gas.
- Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento.
- Sistema de condensación.
- Sistema de recogida de gases.

En la Figura A.6 se puede observar un esquema

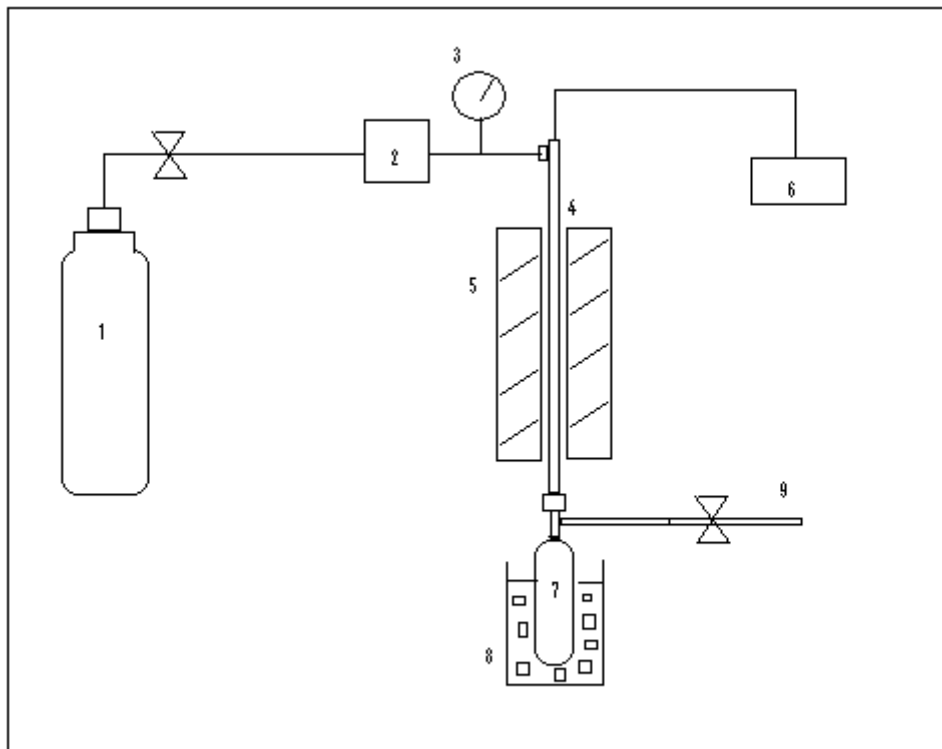


Figura A.6. Esquema de la instalación de pirólisis utilizada.

Sistema de alimentación de gas:

Este sistema lo constituye una toma de N_2 (1) y un conducto que lo une a la entrada del reactor de pirólisis, de manera que proporcione una atmósfera inerte al proceso. Para controlar el flujo de N_2 introducido se dispone de un controlador de flujo másico (2). En la misma línea se sitúa un manómetro (3) capaz de medir entre 0 y 60 bares, y una válvula de seguridad conectada con la salida de los gases.

Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento:

El reactor (4) está constituido por un tubo vertical de kanthal, de 74 cm de longitud y 1,6 cm de diámetro interno.

El aporte de energía necesario para llegar a la temperatura deseada se realiza con un horno eléctrico que rodea al reactor (5).que es capaz de mantener la temperatura homogénea en toda la longitud del reactor. El control de temperatura se realiza a través de un termopar situado en el interior a lo largo del reactor. La temperatura se controla con un controlador PID (6).

Sistema de condensación:

Para la recogida del líquido obtenido se dispone de un depósito (7) situado en la parte final del reactor. Los gases condensables producidos durante la pirólisis se recogen en el depósito que está sumergido en un baño de hielo (8).

Sistema de recogida de gases:

Los gases que no han condensado se recogen en una bolsa especial para facilitar su análisis posterior (9). Mediante una válvula se puede regular el paso de los gases.

Anexo 4. Técnicas analíticas utilizadas

En este apartado se explican con mayor detalle las técnicas de análisis utilizadas durante la realización del proyecto.

Análisis elemental e inmediato

La materia prima de partida, así como los productos, han sido caracterizados mediante análisis elemental en un analizador Carlo Erba modelo EA1108. Esta técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C. Tras la combustión los diferentes productos de combustión son transportados mediante un gas portador y selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Por otro lado, el Análisis Inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil de una muestra. La determinación de cada porcentaje se realiza según la norma ISO-589-1981, ISO-1171-1976 e ISO-5623-1974 respectivamente, obteniéndose por diferencia el carbono fijo.

Poder Calorífico

El poder calorífico de un combustible representa la cantidad de calor generada por la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible en un recipiente cerrado. Los poderes caloríficos se han determinado en un calorímetro isoperibólico IKA C-2000 según la norma ASTM D1989-97.

Contenido de agua. Titración con el método Karl-Fischer (KF)

La titración es un método para hallar el contenido en agua en una muestra líquida. Se utilizó el método Karl-Fischer (Crison Titromatic) de acuerdo a la norma ASTM E203-96. Ésta técnica se basa en distintas valoraciones analíticas, a partir de las cuales se consigue hallar la cantidad de humedad de la muestra. Como disolvente se utiliza Aquagent Solvent CM (Scharlau) y como agente valorante una solución de HYDRANAL-titrant 5 (Aldrich).

Cantidad de ácido total (TAN)

La cantidad de ácido total (TAN), es la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar los ácidos en un gramo de bio-aceite. Este valor indica los problemas de corrosión que puede causar el bio-aceite analizado. El TAN se calcula mediante una valoración (Mettler Toledo T50). La muestra se disuelve en 60 ml de disolvente (mezcla de etanol y dimetileter en relación 1:1) y es titulada con una disolución de hidróxido de potasio en etanol. Un electrodo se encuentra sumergido en la disolución y se conecta a un voltímetro. La lectura del medidor (mV) se representa frente al volumen de valorante añadido y el valor final se obtiene del punto de equivalencia de la curva obtenida.

pH

El pH de las muestras se realiza con un electrodo (Mettler Toledo) con electrolito líquido (3 mol/L KCl). El electrodo se sumerge en la muestra hasta que se estabiliza el valor del pH.

Viscosidad

Se analiza la viscosidad de las muestras utilizando un viscosímetro Brookfield LV DV-E. Las pruebas se realizan a 40 °C y el valor obtenido se mide en cP, tras un mínimo tiempo de estabilización de la muestra de 30 minutos.

Densidad

Se analiza la densidad de las muestras utilizando un densímetro digital Antor-Paar DMA35N. La densidad se mide en g/cm³. El aparato lleva una bomba estilo pipeta para la toma de muestras y posteriormente se realiza la medición. La capacidad mínima de medición es de 2 mL. La medición de la densidad se realiza a una temperatura de 20°C.

Cromatografía de gases

Los gases obtenidos durante la reacción de pirólisis en lecho fijo, se analizan en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 series II. El cromatógrafo se compone de dos columnas. Una columna de tamiz molecular con detector TCD en la que se miden el H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ y otra columna Hayesep Q en la que se miden el H₂, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y C₃H₈. El volumen de muestra inyectado es de 100 µL. Para ambas columnas la temperatura del detector se encuentra a 200°C y la temperatura en el inyector es de 150°C. La temperatura del horno es de 60°C cuando los gases pasan la columna Hayesep Q, y 90°C cuando se analizan por la columna de tamiz molecular.

Anexo 5. Balance de gases realizado a partir de las composiciones

Cálculo del balance

La conversión a gas por balance se calcula a partir de las composiciones halladas en el cromatógrafo. Se parte de la composición de N₂ para calcular los moles de N₂ que entran:

$$\text{moles}_{N_2_entrada} = \left(\left(\frac{\text{Flujo}_{entrada}}{\text{densidad}} \right) \div \text{Peso}_{molecular}_{N_2} \right) * \text{tiempo}_{reacción}$$

Seguidamente se calculan los moles totales de gas que hay en la bolsa a partir del dato calculado en el punto anterior.

$$\text{Moles}_{totales_gas} = \frac{\text{Moles}_{N_2}}{\text{Composición}_{N_2}}$$

El siguiente paso consiste en calcular los moles de gas pirolítico, para ello se considera que los moles de N₂ que entran son iguales a los que salen. No se produce la formación de N₂ en la pirólisis. De esta manera

$$\text{Moles}_{gas_pirolítico} = \text{Moles}_{totales} - \text{Moles}_{N_2}$$

Como tenemos todas las composiciones de todos los gases pirolíticos, se calcula el peso molecular promedio de los mismos $\overline{MW} = \sum_{i=1}^N MW_i * Comp_i$, **para calcular seguidamente** la masa total de gas pirolítico. Este dato se calcula multiplicando el peso molecular promedio por los moles de gas pirolítico

$$M_{total} = \overline{MW} * \text{Moles}_{gas_pirolítico}$$

El último paso consiste en calcular la conversión sin mas que dividir la masa total de los gases de pirólisis entre la masa de materias primas en la alimentación.

$$\text{Conversión}_{gas} = \frac{M_{total}}{M_{Alimentación}}$$

Anexo 6. Descripción y esquema de la planta de lecho móvil utilizada durante la experimentación

En este apartado se describen las distintas partes de la instalación de la planta piloto.

Sistema de alimentación de gas:

Este sistema lo constituye una toma de N_2 y un conducto que lo une a la entrada del reactor de pirólisis, de manera que proporcione una atmósfera inerte al proceso. Para controlar el flujo de N_2 introducido se dispone de un controlador de flujo másico.

Zona de alimentación del sólido:

El sistema de alimentación está constituido por dos tolvas de las mismas dimensiones, con capacidad para alimentar unos 15 Kg aproximadamente.

Cada tolva está conectada a un tornillo sinfín que transporta el material al reactor. A su vez, cada tornillo se acciona mediante un motor con el que se le puede regular la frecuencia de giro para controlar la cantidad de sólido alimentada.

Sistema recogida de sólidos:

Para la recogida del sólido obtenido se dispone de un depósito situado en la parte final del reactor. El sólido pirolizado cae por gravedad pasando por una válvula de bola que permite el paso del mismo.

Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento:

El reactor está compuesto por un tornillo sinfín de eje concéntrico dentro de una camisa cilíndrica (carcasa). Las dimensiones del tornillo son: 80 cm de longitud, 4 cm de paso y 8 cm de diámetro. La frecuencia de giro de este tornillo también se puede regular con el fin de controlar el tiempo de residencia del sólido en el interior del reactor.

De esta manera se simula un reactor de tipo flujo pistón, donde el sólido se va descomponiendo a medida que avanza, originando así una corriente gaseosa y un residuo sólido.

El aporte de energía necesario para alcanzar la temperatura de trabajo se realiza con un horno eléctrico que rodea completamente al reactor. Está compuesto de un material cerámico y es capaz de aportar 13 kW. Se divide en tres zonas diferentes en las cuales se puede variar la potencia de manera independiente, y así controlar la temperatura a lo largo del reactor ya que cada zona está unida a un termopar.

Es importante que la atmósfera durante la reacción sea inerte y por tanto se utiliza un sistema de cierre formado por un retén de silicona, un casquillo de bronce y un cordón de grafito, para asegurar una buena estanqueidad.

Sistema de condensación:

El gas producido en la reacción sale del reactor ayudado por la corriente de gas inerte, y una vez sale del reactor pasa primero por un condensador de carcasa y tubos, y posteriormente por otro condensador conectado en serie para asegurar que condensan todos los gases condensables. El líquido refrigerante en ambos condensadores es agua. El agua circula por la carcasa, mientras que el gas circula por el interior de los tubos, tratándose de un sistema a contracorriente.

Los líquidos formados caen por gravedad hasta un depósito de recogida conectado directamente con la parte inferior de cada condensador regulando el paso mediante dos válvulas de bola respectivamente.

Como parte del líquido es arrastrado por la corriente de gas, a la salida del segundo condensador se dispone de un sistema de tres expansores de unos 10 L de volumen donde quedan retenidos dichos líquidos.

Sistema de combustión del gas:

Por último los gases a la salida del último expansor se conectan a un quemador de llama auxiliar, para iniciar y provocar la combustión. Antes de la conexión de entrada al combustor se dispone de una válvula para obtener muestras del gas que se analizarán posteriormente.

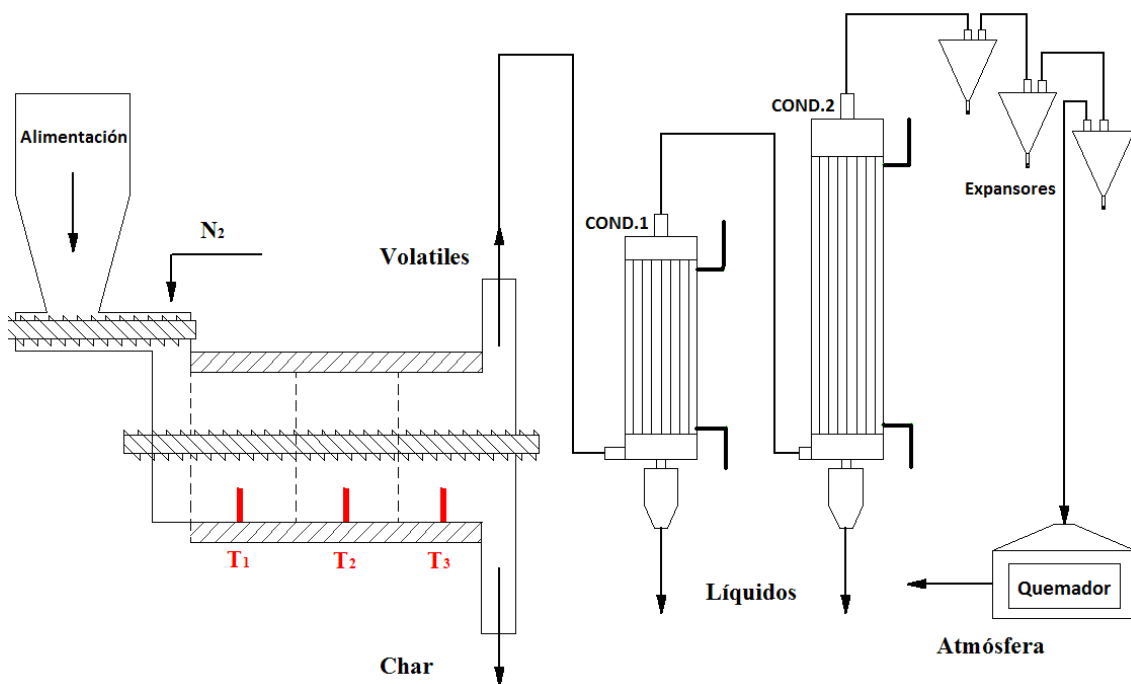


Figura A.7 Esquema planta piloto con capacidad para 15 kg/h

Anexo 7. Estimación del poder calorífico de los gases en el proceso de pirólisis

En este apartado se describe el cálculo realizado del PC de los gases producidos tras el proceso de pirólisis en la experimentación de lecho fijo y lecho continuo, a partir de las composiciones obtenidas por cromatografía. La estimación del PC se realiza siguiendo la siguiente expresión:

$$PC = \sum_{i=1}^n \frac{\%}{100} \times PC_i$$

Lecho fijo:

El PC del gas se calcula en base libre de N₂ y O₂, corrigiendo de esta manera la composición de cada gas. En la tabla A.1 se muestra el PC de cada gas, la composición corregida y el valor del PC del gas.

Tabla A.1 Estimación del poder calorífico del gas de pirólisis con reactor de lecho fijo

	PC _i (kJ/mol)	100/0	95/5	90/10	80/20	60/40	0/100
H₂	286,00	1,17	2,52	2,00	2,92	3,23	9,90
CH₄	890,40	20,75	25,02	19,05	15,58	15,58	10,42
C₂H₄	1411,00	1,98	2,96	2,12	1,83	2,26	3,39
C₂H₆	1559,90	3,43	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C₃H₈	2220,10	8,44	2,89	2,89	3,33	2,66	9,99
CO	283,00	24,34	27,37	20,63	15,96	13,67	1,70
CO₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C₃H₆	2058,50	2,68	4,73	2,88	2,68	3,29	9,06
C₄H₁₀	2871,70	0,00	16,94	20,96	38,48	90,75	198,15
PC (kJ/mol)		62,78	82,44	70,54	80,78	131,44	242,59
PC (MJ/Nm³)		2,80	3,68	3,15	3,61	5,87	10,83

Lecho móvil:

El PC se calcula del mismo modo. En la tabla A.2 se muestra el PC de cada gas, la composición corregida y el valor del PC del gas.

Tabla A.2 Estimación del poder calorífico del gas de pirólisis con reactor de lecho móvil

	PC_i (kJ/mol)	100/0	90/10	80/20	0/100
H₂	286,00	2,95	3,32	4,03	5,92
O₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH₄	890,40	49,86	40,87	36,86	48,35
C₂H₄	1411,00	6,21	7,76	10,86	30,48
C₂H₆	1559,90	7,18	9,05	10,61	32,29
C₃H₈	2220,10	11,10	14,21	15,54	58,83
CO	283,00	63,65	54,87	40,58	1,42
CO₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C₃H₆	2058,50	0,00	0,00	0,00	64,02
C₄H₁₀	2871,70	0,00	0,00	0,00	709,31
PC(kJ/mol)		140,94	130,08	118,49	950,61
PC (MJ/Nm³)		6,29	5,81	5,29	42,44

Anexo 8. Fotografías de las materias primas instalación de lecho fijo y lecho móvil utilizadas

En este apartado se muestran fotografías de las materias primas y de las dos instalaciones de pirólisis utilizadas.

Materias primas



Figura A.8 Biomasa- Astilla de pino



Figura A.9 NFU

Instalación de lecho fijo



Figura A.10 Instalación de lecho fijo

Instalación de lecho móvil:



Figura A.11 Panel de control



Figura A.12 Condensadores



Figura A.13 Expansores



Figura A.14 Tolvas de alimentación



Figura A.15 Quemador



Figura A.16 Tornillo Sin-fin reactor