



Proyecto Fin de Carrera

Estudio de la influencia de la recirculación del gas de reacción en el proceso de pirólisis de lodo en lecho fluidizado.

Autor/es

Aitor Cruellas Labella

Director/es y/o ponente

Isabel Fonts Amador

José Mastral Lajusticia (ponente)

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer al Grupo de Procesos Termoquímicos la oportunidad que me han dado de formar parte de su equipo.

En especial, gracias a mi directora, Isabel, por haber soportado mi inexperiencia siempre con buena cara. Gracias también por apoyarme en todo momento, y por animarme y ayudarme en las largas y frías mañanas pasadas en la nave. Pero sobretodo, gracias por todo lo que me has enseñado durante estos meses.

Agradecer también a Olga su ayuda en todas las tareas de laboratorio, así como su esfuerzo para poder analizar a tiempo todas las muestras. También a Gloria, por las constantes preguntas día tras día, y a mi ponente, Pepe, por toda la ayuda prestada y por su buena predisposición en todo momento.

Por último, dar las gracias también a mi familia y mis amigos, que a lo largo de toda mi formación y en especial en este proyecto me han ayudado y apoyado.

A todos, MUCHAS GRACIAS.

Estudio de la influencia de la recirculación del gas de reacción en el proceso de pirólisis de lodo en lecho fluidizado.

RESUMEN

La valorización del lodo de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) mediante procesos termoquímicos como la gasificación o la pirólisis puede ser una alternativa a los tratamientos tradicionales aplicados a este residuo. En este contexto, el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) lleva ya varios años estudiando la valorización de este residuo mediante la técnica de pirólisis, que es un proceso termoquímico realizado en ausencia de oxígeno.

La pirólisis da lugar a tres productos: uno sólido, el *char*, uno líquido y uno gaseoso. Hasta ahora, la mayoría de estudios del GPT se han centrado en la aplicabilidad de los productos líquido y sólido obtenidos en dicha reacción. Es por eso que en este trabajo se va a intentar encontrar una aplicación al producto gaseoso. Este producto está formado entre otros por CO, H₂ e hidrocarburos ligeros. Sin embargo, su aprovechamiento energético es difícil ya que a la salida está diluido en N₂, que es el gas que se utiliza habitualmente como agente fluidizante.

El principal objetivo de este proyecto es utilizar como agente gasificante, en lugar de N₂, un gas patrón de composición similar al gas producto de la pirólisis, simulando así una recirculación de los gases para conseguir aumentar el poder calorífico del producto gaseoso lo suficiente (>4000 kJ/m³N), como para que su aprovechamiento energético sea viable. El resultado ha sido el deseado, es decir, se ha conseguido que el poder calorífico del gas pase de alrededor de 1000 kJ/m³N obtenido con N₂ como agente fluidizante hasta valores alrededor de 8000 kJ/m³N al utilizar la atmósfera de reacción que simula la recirculación del gas de pirólisis.

Se ha observado también que esta nueva atmósfera de reacción interacciona con el sólido durante la reacción provocando un menor rendimiento a *char* y un incremento en el rendimiento al producto líquido. Además, con la simulación de la recirculación de los gases se pone en contacto al *char* con el gas producto de la reacción, consiguiendo de esta forma que parte del H₂S contenido en el producto gaseoso quede retenido en el *char*. La composición del gas de pirólisis también se ve modificada con esta nueva atmósfera de reacción, incrementándose la proporción de CO y CH₄, y disminuyendo la de H₂.

Con esta nueva atmósfera que simula la recirculación también se han realizado experimentos de pirólisis con un tratamiento catalítico posterior de los vapores, con γ -Al₂O₃, obteniéndose rendimientos a líquido superiores a los obtenidos en experimentos catalíticos previos realizados con N₂. Además, en estas condiciones se ha obtenido un producto gaseoso con un alto rendimiento másico sobre lodo alimentado y con el mayor de los poderes caloríficos de todas las condiciones estudiadas.

Por último, se ha estudiado la influencia del tamaño de partícula del lodo que se alimenta al reactor. Se ha encontrado que al disminuir el tamaño de partícula disminuye el rendimiento al producto sólido debido a una mayor devolatilización, mientras que los rendimientos a gas y a líquido aumentan.

ÍNDICE GENERAL

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
2.1 Materiales	6
2.1.1 Lodo de la EDAR de Butarque	6
2.1.2 Catalizador: γ -Al ₂ O ₃	6
2.1.3 Gas patrón	7
2.1.4 Nitrógeno	7
2.2 Instalación experimental	8
2.3 Procedimiento experimental	9
2.3.1 Realización de los experimentos	9
2.3.2 Caracterización de los productos	10
2.3.3 Variables respuesta	11
2.4 Planificación experimental.....	11
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
3.1 Rendimiento y propiedades del <i>char</i>	13
3.1.1 Rendimiento másico a <i>char</i>	13
3.1.2 Poder calorífico superior y análisis inmediato del <i>char</i>	14
3.1.3 Análisis elemental	18
3.1.4 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por espectroscopía dispersiva por rayos X (EDX)	19
3.2 Caracterización del producto gaseoso.....	21
3.2.1 Composición de los gases generados durante la reacción.....	21
3.2.2 Rendimiento másico al gas producto y a cada compuesto que forma el producto gaseoso	24
3.2.3 Poder calorífico inferior.....	25
3.3.1 Rendimiento másico a líquido y a cada fase del líquido	27
3.3.2 Contenido en humedad de las fases	29

3.3.3 Poder calorífico superior de cada fase	30
3.3.4 pH de la fase acuosa	31
3.3.5 Ratios H/C y O/C	31
3.4 Estudio de la presencia de azufre en los distintos productos	33
3.5 Balances atómicos	34
4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	37
4.1. CONCLUSIONES	37
4.2. TRABAJO FUTURO	38
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

ANEXOS

ANEXO I. ANTECEDENTES.....	44
I.1 LODOS DE EDAR; PROBLEMÁTICA Y VÍAS DE GESTIÓN.....	44
I.2 PIRÓLISIS COMO TRATAMIENTO ALTERNATIVO PARA LOS LODOS EDAR.....	47
I.2.1 Tipos de pirólisis.....	47
I.2.2 Pirólisis rápida.....	48
I.2.3 Propiedades y aplicaciones de la pirólisis rápida.....	49
I.2.4 Estado del arte de la pirólisis en diferentes atmósferas de reacción.....	50
ANEXO II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	57
II.1 MATERIALES.....	57
II.1.1 El reactivo; lodo de depuradora.....	57
II.1.2 El catalizador.....	57
II.1.3 La instalación.....	58
II.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	62
II.2.1 Preparación del lodo.....	62
II.2.2 Procedimiento seguido en la realización de los experimentos.....	62
II.2.3 Procedimiento seguido en la separación de fases en el producto líquido.....	64
II.2.4 Análisis a los productos obtenidos en la pirólisis.....	64
II.3 PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....	71
ANEXO 3. ANÁLISIS XPS.....	74
III.1 CARBONO.....	74
III.2 NITRÓGENO.....	75
III.3 AZUFRE.....	76
III.4 ALUMINIO.....	77
III.5 CALCIO.....	78
III.6 HIERRO.....	79
III.7 FÓSFORO.....	80
III.8 OXÍGENO.....	81
III.9 SILICIO.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis elemental, análisis inmediato y poder calorífico del lodo de la EDAR de Butarque	6
Tabla 2. Composición química del catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7
Tabla 3. Propiedades físicas del catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7
Tabla 4. Composición del gas patrón utilizado, en % en volumen	7
Tabla 5. Relación gas patrón – N_2 en los experimentos realizados.	8
Tabla 6. Variables respuesta estudiadas en este trabajo	11
Tabla 7. Condiciones de operación de los experimentos realizados durante el desarrollo del proyecto.	12
Tabla 8. Rendimiento a <i>char</i> en los experimentos realizados.	13
Tabla 9. Datos de poder calorífico y análisis inmediato del <i>char</i> producto de la reacción.	14
Tabla 10. Análisis elemental del <i>char</i> de los experimentos realizados.	18
Tabla 11. Composición superficial de las muestras analizadas	19
Tabla 12. Análisis EDX para el hierro y el azufre en el experimento realizado en la atmósfera de recirculación de los gases y en el realizado en atmósfera de N_2	20
Tabla 13. Composición media del gas generado durante la reacción de pirólisis (en % en volumen).	21
Tabla 14. Constantes de equilibrio de la reacción “Water Gas Shift”.	24
Tabla 15. Rendimientos máxicos de los compuestos que forman el gas producto (en % en masa)	24
Tabla 16. PCI_{gas} de todos los experimentos realizados.....	26
Tabla 17. Rendimientos máxicos del líquido total y de cada fase del mismo sobre lodo alimentado.	27
Tabla 18. Humedad de cada fase del líquido.	29
Tabla 19. Poder calorífico superior de cada fase del líquido.....	30
Tabla 20. pH de la fase acuosa del líquido.	31
Tabla 21. Ratios H/C y O/C de las fases orgánicas de los líquidos de pirólisis calculados a partir de los datos de análisis elemental en base seca.	32
Tabla 22. Cierre del balance atómico en los experimentos realizados.	35
Tabla 23. Valores límite de concentración de metales pesados en lodos destinados a uso agrario.	46
Tabla 24. Características del líquido de pirólisis de biomasa lignocelulósica.	50
Tabla 25. Estudios realizados de pirólisis en atmósfera reactiva	54
Tabla 26. Propiedades del lodo de EDAR utilizado en los distintos experimentos.....	57
Tabla 27. Composición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Miles de toneladas producidas de lodos EDAR (en base seca) en España por año entre 2000 y 2008 [2].....	1
Figura 2. Poder calorífico superior del <i>char</i> representado frente a su rendimiento másico.....	15
Figura 3. Representación del poder calorífico superior del <i>char</i> frente al contenido en cenizas (%).	16
Figura 4. Rendimiento a volátiles y a carbono fijo del <i>char</i> sobre lodo alimentado	17
Figura 5. Representación de la composición del gas generado en % en volumen.	21
Figura 6. Rendimientos másicos a cada compuesto gaseoso y al total de gas (en % en masa).	25
Figura 7. Poder calorífico inferior del gas en los experimentos realizados.	26
Figura 8. Rendimientos másicos a líquido total y a cada fase del mismo.....	28
Figura 9. Diagrama Van Krevelen de los líquidos de pirólisis.	32
Figura 10. Esquema de los procesos que se llevan a cabo en una EDAR urbana.	44
Figura 11. Esquema de la instalación utilizada durante los experimentos.....	58
Figura 12. Esquema del reactor de lecho fluidizado.	60
Figura 13. Esquema de la planificación experimental seguida a lo largo de este proyecto	71
Figura 14. Análisis XPS del Carbono	74
Figura 15. Análisis XPS del Nitrógeno.....	75
Figura 16. Análisis XPS del Azufre	76
Figura 17. Análisis XPS del Aluminio.....	77
Figura 18. Análisis XPS del Calcio	78
Figura 19. Análisis XPS del Hierro.....	79
Figura 20. Análisis XPS del Fósforo.....	80
Figura 21. Análisis XPS del Oxígeno.....	81
Figura 22. Análisis XPS del Silicio.....	82

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El Proyecto Fin de Carrera que se va a presentar a continuación, titulado “ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA RECIRCULACIÓN DEL GAS DE REACCIÓN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS DE LODO EN LECHO FLUIDIZADO”, ha sido realizado en el grupo de investigación de procesos termoquímicos, GPT, perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

Una de las líneas de investigación de este grupo es la valorización de residuos de diferentes procedencias mediante procesos termoquímicos. Dentro de esta línea, desde hace ya 10 años aproximadamente uno de los procesos que se está estudiando es la pirólisis de lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales.

Los fangos o lodos EDAR son residuos producidos en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) como resultado del proceso de depuración de las mismas. A pesar de que su composición es muy variable, los lodos siempre contienen materia orgánica no digerida, proteínas, compuestos inorgánicos y agua, cuya proporción variará significativamente en función de si el lodo ha sido sometido a procesos de deshidratación y secado térmico.

La producción de este residuo ha aumentado considerablemente en los últimos años debido a la entrada en vigor de la *Directiva Europea 91/271/CEE*, modificada por la *Directiva 98/15/CE*, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas [1, 2]. Un buen ejemplo de ello es que en el período 1997-2006 la cantidad de lodos secos producidos en España aumentó un 55% [3]. En la Figura 1, se muestra la evolución de la producción de lodos secos en España.

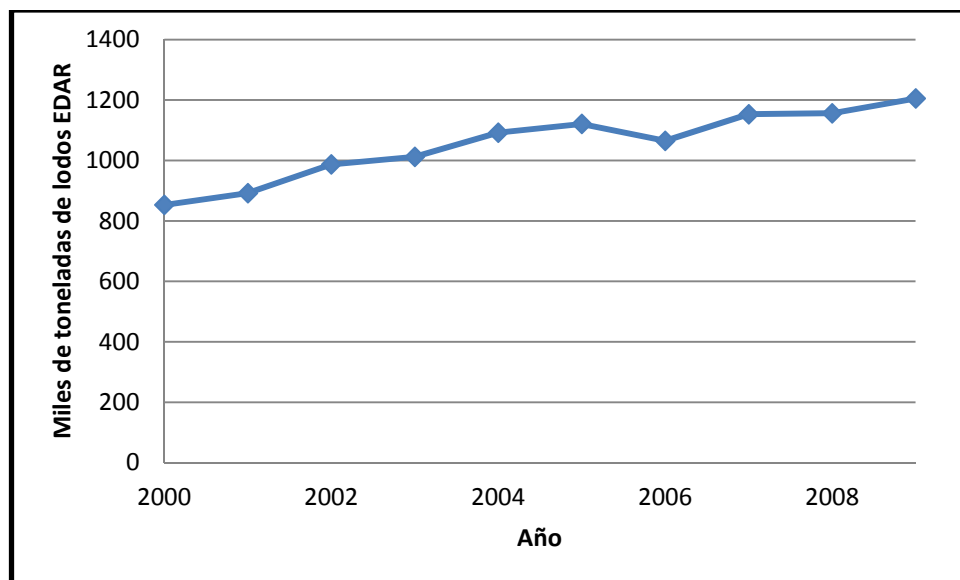


Figura 1. Miles de toneladas producidas de lodos EDAR (en base seca) en España por año entre 2000 y 2008 [2].

En España está actualmente en vigor el segundo Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR II), que fija los objetivos que deben alcanzarse en el tratamiento de los diferentes residuos que se

generan en España para el período 2008-2015. En el caso de los lodos, este plan establece que en el año 2015 el 18% de los lodos se deben gestionar mediante procesos de valorización distintos a la agricultura, entre los que se encuentran la pirólisis o la gasificación, siendo el proceso de pirólisis el que se va a tratar en este trabajo.

Para la valorización de biomasa existen diversas técnicas, pero es la pirólisis la que consigue obtener directamente un producto líquido. Parte de este líquido puede ser utilizado directamente como combustible en calderas o pueden mejorarse sus propiedades para que pueda mezclarse o incluso sustituir a los combustibles utilizados en los motores de vehículos. Además, en algunos casos este líquido contiene compuestos que pueden ser de gran utilidad para la industria. El producto líquido tiene también otra ventaja muy importante respecto a los combustibles gaseosos, y es que su transporte es mucho más económico, ya que la densidad del líquido es mucho más elevada que la del gas y, en consecuencia, se puede transportar más masa en el mismo volumen. Por todas estas razones, la pirólisis ha sido muy investigada desde la crisis del petróleo en los años 70, ya que fue en ese momento cuando surgió la necesidad de encontrar nuevas fórmulas para obtener combustibles [4-7].

La pirólisis es un proceso termoquímico en atmósfera inerte, normalmente de N_2 , en el que un material se descompone por efecto de la temperatura. En esta descomposición se generan tres productos: uno sólido, denominado *char*, uno líquido y uno gaseoso. En función de las condiciones de operación utilizadas, existen distintos tipos de pirólisis, siendo la pirólisis rápida la que consigue maximizar la obtención del producto líquido. Se denomina rápida porque el calentamiento de la biomasa se produce muy rápidamente, alcanzándose valores de velocidad de calentamiento de la biomasa de $1000\text{ }^\circ\text{C/s}$ aproximadamente. Para maximizar la obtención del producto líquido, existen otras premisas que se deben cumplir. Por ejemplo, los vapores generados durante la reacción deben permanecer en el reactor un tiempo inferior a dos segundos, evitándose así su craqueo térmico [8].

Además, es esencial conseguir que la temperatura sea homogénea en el lecho del reactor. Para ello, debe conseguirse que la transmisión de calor dentro del reactor sea rápida. Por eso, la materia prima debe introducirse molida y la agitación debe ser constante [9]. Uno de los reactores más utilizados en este proceso es el de lecho fluidizado, ya que una de sus principales características es la buena transmisión de calor entre las partículas. Sin embargo, también se utilizan otros tipos de reactores como pueden ser, entre otros, los de lecho fluidizado circulante, los ablativos o los de lecho arrastrado [9].

Desde las primeras investigaciones, en los años 70, se ha avanzado mucho en la técnica de valorización mediante pirólisis. Tanto es así que actualmente diversas empresas [10] como *ENSYN* [11] o *BTG* [12] ya están comercializando plantas que emplean esta tecnología.

La biomasa que se utiliza como materia prima en la pirólisis puede ser de un origen muy variado, aunque la más habitual es la de origen lignocelulósico. Así, la mayoría de estudios realizados hasta el momento se han hecho con este tipo de biomasa. Sin embargo, como se ha comentado, en el presente trabajo se ha utilizado como materia prima el lodo de depuradora.

La principal diferencia entre el lodo EDAR y la biomasa lignocelulósica es la presencia en el lodo de una fracción proteica procedente de los microorganismos empleados en los tratamientos biológicos de las aguas residuales, que se traducen en un apreciable contenido de nitrógeno en ese lodo, en torno al 5% en masa en base seca [13]. Otra diferencia es el alto contenido de cenizas que tiene el lodo EDAR comparado con la biomasa lignocelulósica [13].

Cuando se lleva a cabo una pirólisis no catalítica de lodo EDAR, el líquido obtenido consta habitualmente de tres fases [14]. La más abundante, denominada fase acuosa, es la más densa y contiene aproximadamente un 60% de agua que proviene tanto de la humedad que tiene el lodo, en torno al 6%, como del agua formada en las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis. Las otras dos fases son orgánicas. La llamada fase orgánica pesada, FOP, tiene un rendimiento en masa sobre lodo alimentado del 12 % aproximadamente, contiene entre un 6 y un 12% de agua, tiene un poder calorífico de 30000 kJ/kg y es más densa que la fase orgánica ligera. Los principales inconvenientes para la aplicación como combustible de esta fase son sus altos contenidos en heteroátomos (O, N y S), alcanzando por ejemplo contenidos de nitrógeno de en torno al 8% en masa. La otra fase orgánica, la ligera, FOL, es menos viscosa que la FOP, tiene un poder calorífico bastante elevado, en torno a 40000 kJ/kg, y un contenido en agua muy bajo, menor del 1 %. Sin embargo, el rendimiento másico sobre lodo alimentado que se obtiene a esta fase es tan sólo de alrededor del 2%. Por otro lado, cuando se lleva a cabo pirólisis catalítica sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ únicamente se obtiene una fase orgánica con unas propiedades combustibles mejores que las de la FOP debido a que tiene una menor viscosidad, un mayor poder calorífico y un contenido en oxígeno mucho menor [15]. Además, el rendimiento a esta fase es similar a la suma de los rendimientos a FOP y FOL. El problema que tiene este producto es que su contenido en nitrógeno continúa siendo demasiado elevado para su aplicación como combustible de transporte o para su co alimentación en una refinería de petróleo.

Aunque la reacción de pirólisis esté orientada hacia el producto líquido, es importante aprovechar también los subproductos, es decir, el producto gaseoso y el sólido. Por ejemplo, en el GPT se han estudiado diferentes aplicaciones para el producto sólido como la gasificación, la combustión, la utilización como fuente de fósforo o el uso como biochar para aplicación en agricultura como enmienda del suelo.

El producto gaseoso que se obtiene en la reacción está formado en una alta proporción por CO , H_2 e hidrocarburos ligeros. Sin embargo, este gas tiene un difícil aprovechamiento energético debido a que se obtiene diluido en el agente fluidizante inerte, N_2 , que está en mayor proporción que los gases formados en la reacción y que provoca que el poder calorífico de esa mezcla de gases sea bajo. Para que un gas pueda ser utilizado como combustible con la tecnología que existe hoy en día, debe tener un poder calorífico inferior de al menos 4000 kJ/ m^3N , un valor que no se alcanza utilizando N_2 como agente fluidizante.

Por ello, el objetivo principal de este trabajo es solventar este problema, es decir, conseguir que el gas de salida tenga un poder calorífico suficiente como para poder aprovecharlo energéticamente. Para ello se va a estudiar el efecto que produce sustituir el agente fluidizante utilizado habitualmente, N_2 , por un gas patrón de composición similar al que se obtiene de la propia reacción, simulando su recirculación. De esta forma se pretende reducir la

presencia de N₂ en la corriente de gases no condensables que se obtiene una vez condensados los compuestos que forman el producto líquido de la reacción, provocando así un incremento del poder calorífico de este gas y mejorando sus aplicaciones posteriores. Además, con este cambio también se consiguen evitar los costes derivados de la utilización de N₂ puro.

El segundo objetivo del presente proyecto es estudiar si la nueva atmósfera de reacción influye en las características y en los rendimientos de los demás productos, ya que algunos autores [16-21] que han realizado estudios similares utilizando otros tipos de reactores y biomásas han observado también algunas modificaciones en los otros dos productos de la reacción. En algunos casos estos autores [20] han conseguido reducir el ratio O/C en el líquido producto al sustituir el N₂ utilizado como agente fluidizante por una corriente de gas procedente de la recirculación de los gases no condensables obtenidos de la reacción. La reducción en el ratio O/C es uno de los objetivos que se persiguen con los tratamientos de *upgrading* del líquido, como el craqueo catalítico o la hidroxigenación, ya que permiten acercar la composición de los líquidos de pirólisis a la de los combustibles utilizados para el transporte. Según estos autores [17], la utilización como agente fluidizante de parte de la corriente de gas producto consigue una mejora en las propiedades del líquido similar a dichos tratamientos de *upgrading*. En el caso de los líquidos de pirólisis de lodo, como se ha comentado poseen un contenido en heteroátomos muy elevado que afecta negativamente a sus propiedades como combustible, por lo que sería muy interesante estudiar si la utilización de una atmósfera similar en composición a la del gas producto pudiera reducir el contenido en dichos elementos.

El presente documento describe en dos bloques el trabajo experimental llevado a cabo para la realización de este proyecto y analiza los resultados obtenidos en dicha experimentación:

- Memoria: comienza con la contextualización del ámbito en el que se ha desarrollado el proyecto y se definen los objetivos que se desean conseguir. A continuación, se recoge una descripción de los materiales empleados y de las instalaciones experimentales en las que se han desarrollado los diferentes experimentos. Después, se describe la planificación experimental detallando las variables que serán objeto de estudio. Por último se muestran y se analizan todos los resultados obtenidos para finalmente presentar las conclusiones globales del estudio.
- Anexos: Después de la memoria se han añadido tres anexos que sirven para explicar más detalladamente algunos aspectos comentados en la memoria. En el primer anexo, denominado antecedentes, se justifica la necesidad de realizar el presente estudio, comentándose la problemática de los lodos de EDAR y de sus actuales vías de gestión, así como la necesidad de ahondar en el conocimiento del proceso de pirólisis. Además, se explica el proceso y se realiza una revisión bibliográfica de los estudios ya realizados sobre el tema. En el segundo anexo, llamado materiales y métodos, se describen los materiales que se han utilizado para la realización de los experimentos así como los equipos que conforman la planta experimental. En este anexo también se explica el procedimiento experimental seguido en los análisis de caracterización de los diferentes productos, se enumeran los equipos utilizados para ello y se explica

detalladamente la planificación experimental. Por último, en el tercer anexo se muestran todos los resultados obtenidos en el análisis XPS.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

En este apartado se van a describir y a explicar las propiedades de los materiales utilizados en los experimentos realizados.

2.1.1 Lodo de la EDAR de Butarque

El lodo utilizado como materia prima en los experimentos de pirólisis procede de la EDAR de Butarque, en Madrid.

En la Tabla 1 se presentan los valores del análisis elemental, análisis inmediato y poder calorífico superior de dicho lodo, todos ellos en base húmeda.

Para la determinación del análisis elemental se ha utilizado un equipo *Carlo Erba 1108*. Dentro del análisis inmediato, el contenido en cenizas se ha analizado según la norma ISO-1171-1976, el contenido en volátiles según la ISO-5623-1974 y el contenido en humedad según la ISO-589-1981. La determinación del poder calorífico superior se ha llevado a cabo utilizando la bomba calorimétrica *IKA C 2000 Basic Calorimeter*. Estos análisis se han realizado con el lodo en las condiciones en las que ha sido utilizado para realizar los experimentos.

Tabla 1. Análisis elemental, análisis inmediato y poder calorífico del lodo de la EDAR de Butarque

Lodo de EDAR	
Análisis elemental (% en masa)	
C	29,5
H	4,7
N	5,3
S	1,3
O	20,2
Análisis inmediato (% en masa)	
Cenizas	39
Humedad	6,5
Volátiles	50,1
Carbono fijo	4,4
Poder calorífico superior (kJ/kg)	
12800	

2.1.2 Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El catalizador que se ha empleado en el experimento catalítico, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es un óxido de aluminio que necesita ser activado térmicamente antes de ser utilizado. La composición química de este material, que ha sido proporcionada por *Sasol Germany GmbH*, se muestra en la Tabla 2 que se adjunta a continuación. En la Tabla 3 se pueden ver las principales propiedades superficiales de este catalizador.

Tabla 2. Composición química del catalizador γ -Al₂O₃

Compuestos	% en masa
Al ₂ O ₃	95,0 mín.
C	0,05 máx.
SiO ₂	0,035 máx.
Fe ₂ O ₃	0,025 máx.
Na ₂ O	0,005 máx.
TiO ₂	0,27 máx.

Tabla 3. Propiedades físicas del catalizador γ -Al₂O₃.

Propiedad	Valor
Área superficial (m ² /g)	142
Diámetro de partícula (μm)	150-350
Tamaño medio de poro (nm)	10,5
Volumen de mesoporo (cm ³ /g)	0,4

2.1.3 Gas patrón

Para simular la recirculación de los gases, en los experimentos realizados en atmósfera no inerte, se va a utilizar un gas patrón. Para que el proceso se asemeje lo máximo posible a una recirculación real, este gas debe tener una composición similar a la del gas de salida (en base libre de N₂) de un experimento realizado en atmósfera inerte.

Para elegir la composición del gas patrón, se han consultado en bibliografía estudios previos del GPT de pirólisis de lodo [22].

Concretamente, la composición de dicho gas patrón es la que se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Composición del gas patrón utilizado, en % en volumen

COMPOSICIÓN DEL GAS	
Compuesto	% en volumen
CO ₂	50
CO	13
H ₂	24
CH ₄	7
H ₂ S	4
C ₂ H ₄	1
C ₂ H ₆	1

2.1.4 Nitrógeno

El nitrógeno se ha utilizado en todos los experimentos realizados.

En los hechos en atmósfera inerte, se ha empleado como único agente fluidizante.

Por el contrario, en los experimentos realizados con una atmósfera que simula la recirculación de los gases, se ha utilizado como estándar interno para poder llevar a cabo la determinación de los caudales de los gases generados en el experimento, a partir de la composición del gas

determinada mediante cromatografía. Es decir, en estos experimentos se ha utilizado como agente fluidizante una mezcla del gas patrón y una pequeña cantidad conocida de N₂.

En nuestro caso, la mezcla gas patrón – N₂ ha tenido la composición que se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Relación gas patrón – N₂ en los experimentos realizados.

Tipo de experimento	% en volumen de gas patrón	% en volumen de N ₂
Atmósfera inerte	0	100
Atmósfera no inerte o de recirculación	95	5

2.2 Instalación experimental

Los experimentos se han realizado en una planta que consta de un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio con una capacidad de entre 0,3 y 1 kg/h de alimentación de sólido. Esta planta está situada en la nave 1 de la EINA.

La planta cuenta con una tolva que alimenta en continuo el lodo al reactor de lecho fluidizado. Aproximadamente 1/3 del caudal total de agente fluidizante se introduce por la tolva para facilitar la entrada del sólido al reactor, mientras que el resto se introduce por la parte inferior del lecho. Ambas entradas contribuyen a la fluidización del lecho. El reactor de lecho fluidizado se encuentra dentro de un horno que consta de resistencias eléctricas independientes en las zonas del lecho, del *freeboard* y del ciclón. Por medio de estas resistencias se consiguen las temperaturas deseadas en cada una de las zonas del reactor anteriormente indicadas. Al final del experimento, el producto sólido se recoge en diferentes recipientes y equipos preparados para ello. El producto líquido se recoge en el sistema de condensación, formado por dos condensadores refrigerados con agua y hielo y por un precipitador electrostático que genera una diferencia de potencial de hasta 15.000 V. Por su parte, el caudal de gas que escapa del sistema de condensación es determinado mediante un contador volumétrico de gases y su composición es analizada en continuo durante el experimento utilizando un microcromatógrafo de gases *Agilent 3000A*.

En el experimento en el que se ha utilizado catalizador, se ha colocado un reactor de lecho fijo a continuación del ciclón. El catalizador utilizado ha sido γ -Al₂O₃, introduciéndose 100 gramos. Dicha cantidad de catalizador proporciona un valor de WHSV, velocidad espacial por hora, de 1,6 (ver *Anexo II.3*). Este reactor se ha mantenido a la temperatura deseada mediante un horno calentado por resistencias eléctricas.

En el *Anexo II.1.3* se puede ver un esquema de la instalación y una explicación más detallada del funcionamiento de cada equipo.

2.3 Procedimiento experimental

El trabajo experimental realizado en este proyecto se puede dividir en dos bloques que van a ser explicados a continuación, realización de los experimentos en la planta de lecho fluidizado y caracterización de los productos obtenidos:

2.3.1 Realización de los experimentos

Para realizar cada uno de los experimentos, en primer lugar se debe preparar el lodo que será introducido al reactor. Esto se realiza moliendo y tamizando el lodo. En este trabajo se han utilizado dos rangos de diámetros de partícula diferentes: 150 - 250 μm y 250 - 500 μm , siendo éste último el que se ha venido utilizando en todos los estudios de pirólisis de lodo en lecho fluidizado realizados con anterioridad en el GPT. Una vez se tiene el lodo preparado, se monta la instalación. Para ello, en primer lugar se pesan todos los equipos en los que se recogerá producto sólido y líquido, para así poder calcular la cantidad de cada producto que se ha generado durante la reacción por diferencia de pesada. También se introduce una cantidad conocida de lodo en la tolva. Ese lodo será la que luego se introducirá en el reactor para que se produzca la reacción. A continuación, se realiza el montaje del reactor, que consiste en el llenado del lecho con aproximadamente 35 gramos de *char* procedente de un experimento previo, consiguiendo una minimización del efecto del estado transitorio [23, 24]. Posteriormente, se cierran las bridas de la tolva, del reactor y de los recipientes donde se recoge el producto sólido con los tornillos correspondientes, para finalmente conectar la tolva al reactor. Una vez montada esta parte de la instalación, se colocan los equipos del sistema de condensación. Para terminar se conectan el contador volumétrico de gases y el microcromatógrafo, que se calibra con un patrón de composición conocida el mismo día del experimento. Además, una vez está todo el montaje hecho y después de haber comprobado que no existen fugas, se cubren con lana de vidrio todas las partes de la instalación que pueden perder calor durante la realización del experimento.

Una vez está todo preparado, se calienta la planta a la temperatura de reacción utilizando N_2 como agente fluidizante. Durante el calentamiento del reactor se llenan los condensadores con agua y hielo y se enciende el precipitador electrostático. Una vez se alcanzan las temperaturas deseadas en todas las partes de la instalación que trabajan a alta temperatura, se comienza al experimento. Para ello, en los experimentos en los que se simula la recirculación se sustituye el N_2 utilizado durante el calentamiento de la planta por la mezcla de gas patrón y N_2 . Se ha diseñado un sistema de válvulas todo-nada y se han utilizado dos controladores de flujo másico para poder introducir el agente fluidizante adecuado en cada momento. El caudal total de agente fluidizante en todos los experimentos realizados ha sido de 4,5 IN/min. A continuación se acciona la tolva y por último se pone en marcha el microcromatógrafo. El microcromatógrafo de gases toma muestra y analiza la composición del gas generado durante el experimento aproximadamente cada tres minutos, siendo por tanto el gas el único de los tres productos que se analiza en continuo. Además, durante el transcurso del experimento se controlan las temperaturas de los termopares, se cambia el hielo periódicamente y se vigila que no exista sobre presión ni en el reactor ni en la tolva.

Para finalizar el experimento, se apagan las resistencias y la tolva, y se deja pasar el agente fluidizante durante unos minutos para arrastrar los gases de la reacción que todavía permanecen en el sistema. Cuando la instalación se ha enfriado, se pesan los recipientes que contienen el sólido y el líquido. Además, se recogen estos dos productos para su posterior caracterización en el laboratorio.

En el *Anexo II.2* se explica de forma más detallada todo el proceso que se ha seguido para la realización de cada experimento.

2.3.2 Caracterización de los productos

Una vez realizado un experimento, deben analizarse en el laboratorio los productos recogidos y deben calcularse todas las características que sean interesantes para su posterior análisis.

La primera variable que se calcula es el rendimiento másico a cada producto, que ha sido calculado como el ratio, en %, entre la masa total de producto obtenido y la masa de lodo alimentado. La cantidad de producto sólido y del líquido se ha obtenido por diferencia de pesada en los diferentes recipientes en los que se ha recogido cada producto. Por su parte, la cantidad del producto gas ha sido determinada a partir de la composición del gas de salida, obtenida en el microcromatógrafo, y del caudal de N₂ introducido.

Del *char*, se determina en la mufla el contenido en cenizas y en volátiles, mientras que en una bomba calorimétrica *IKA C 2000 Basic Calorimeter* se determina su poder calorífico superior, PCS_{char} .

Además, se le ha realizado tanto al lodo como al *char* obtenido en los experimentos una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS, y un análisis por microscopio electrónico de barrido acoplado con espectroscopía de energía dispersiva por rayos X, SEM-EDX. El análisis XPS sirve para conocer cuantitativa y cualitativamente la composición superficial de un sólido, además del entorno molecular y del estado de oxidación de los distintos elementos que lo componen. El análisis SEM-EDX permite penetrar un poco más en el sólido, y conocer la composición en distintos puntos de ese sólido.

Del producto gaseoso se ha calculado su poder calorífico inferior, PCI_{gas} , a partir de la composición del gas y del poder calorífico de cada compuesto que lo forma.

Como el producto líquido consta de varias fases, éstas deben separarse para poder ser caracterizadas individualmente. Para separarlas, se utiliza una centrífuga *Heracus Megafuge 16*, que centrifuga durante 30 minutos a 4500 rpm (2038xg) todo el líquido recogido en los distintos recipientes. Una vez el líquido ya está centrifugado, y por tanto las fases separadas, se determina el volumen que ocupa cada una de ellas en el tubo de centrífuga. A continuación, se extrae muestra de cada una de ellas para proceder su análisis en el laboratorio. Las fases que se obtienen después de la centrifugación dependen de las condiciones experimentales, pero lo habitual es que haya una o dos orgánicas y una acuosa. En cada fase, se mide el contenido de humedad mediante el método *Karl-Fischer* y la densidad utilizando un densímetro *Mettler Toledo Densito 30px*. Además, se mide el pH de la fase acuosa y el poder calorífico superior de la/s fases orgánicas, del mismo modo que el PCS_{char} . Por último, se

determina también el rendimiento másico a cada fase a partir de las distribuciones volumétricas de fases obtenidas después de la centrifugación y sus correspondientes densidades.

2.3.3 Variables respuesta

Los análisis en el laboratorio a cada producto han sido hechos han sido realizados para poder obtener los resultados de todas las variables respuesta.

En la tabla 6 que se presenta a continuación, aparecen dichas variables respuesta.

Tabla 6. Variables respuesta estudiadas en este trabajo.

CHAR	Unidades
Rendimiento en masa	% en masa
Poder calorífico superior	kJ/kg
Porcentaje de cenizas	%
Rendimiento a volátiles	% en masa
Rendimiento a carbono fijo	% en masa
Rendimiento másico a cada elemento	% en masa
GAS DE PIRÓLISIS	Unidades
Composición del gas generado	%
Rendimiento en masa	% en masa
Rendimiento en masa a cada compuesto	% en masa
Poder calorífico inferior	kJ/m ³ N
LÍQUIDO DE PIRÓLISIS	Unidades
Rendimiento en masa	% en masa
Rendimiento en masa a cada fase	% en masa
Humedad de cada fase	%
Poder calorífico superior de cada fase	kJ/kg
pH fase acuosa	-
Ratio H/C (en base seca)	-
Ratio O/C (en base seca)	-

En el *Anexo II.2.4* se especifican las características de todos los equipos utilizados para la realización de los análisis, así como los cálculos realizados en los casos en los que han sido necesarios.

2.4 Planificación experimental

Como se ha explicado a lo largo de esta memoria, la principal modificación que se va a incorporar en este trabajo es la sustitución del agente fluidizante utilizado habitualmente en los experimentos de pirólisis, N₂, por un gas que simula la recirculación del gas producto. Esta atmósfera de recirculación será estudiada en experimentos tanto de pirólisis convencional como de pirólisis catalítica.

También se va a estudiar otra variable, el tamaño de partícula del lodo que se alimenta al reactor. Hasta ahora sólo se habían realizado experimentos con lodo con un diámetro de partícula de entre 250 y 500 μm . Sin embargo, en este proyecto se han realizado también experimentos utilizando un diámetro de partícula del lodo menor, concretamente entre 125 y 250 μm . El objetivo de utilizar un diámetro de partícula del lodo menor es reducir, si existe, el efecto de la difusión interna en la cinética de las posibles reacciones gas-sólido que se den en el proceso.

A continuación se muestra la tabla 7, en la que se resumen las condiciones de operación utilizadas en los experimentos realizados.

Tabla 7. Condiciones de operación de los experimentos realizados durante el desarrollo del proyecto.

Nomenclatura	Atmósfera	Diámetro de partícula (μm)	Tª pirólisis(°C)	Catalizador
N2 DP T500	N ₂	250-500	500	No
N2 DP T530	N ₂	250-500	530	No
N2 dp T530	N ₂	125-250	530	No
REC dp T530	Recirculación	125-250	530	No
REC DP T530	Recirculación	250-500	530	No
REC DP T530 CAT	Recirculación	250-500	530	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, WHSV=1,6

La nomenclatura utilizada ha sido la siguiente:

- N2: Experimento realizado en atmósfera de N₂.
- REC: Experimento realizado en la atmósfera que simula la recirculación.
- DP: Experimento realizado con el diámetro de partícula del lodo mayor, 250-500 μm .
- dp: Experimento realizado con el diámetro de partícula del lodo menor, 125-250 μm .
- T500: Experimento realizado a 500 °C.
- T530: Experimento realizado a 530 °C.
- CAT: Experimento en el que a los vapores se les ha realizado un tratamiento posterior con alúmina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el *Anexo II.3* se explica en mayor detalle esta planificación y se describen todas las condiciones de operación utilizadas para la realización de los experimentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos para las variables respuesta estudiadas. Además, se discutirá el efecto de las dos condiciones de operación estudiadas, atmósfera de recirculación y diámetro de partícula del lodo alimentado, sobre dichas variables respuesta.

3.1 Rendimiento y propiedades del *char*

3.1.1 Rendimiento másico a *char*

A continuación, en la tabla 8, se presentan los resultados obtenidos de rendimiento a *char* sobre lodo alimentado (η_{char}) en cada experimento realizado.

Tabla 8. Rendimiento a *char* en los experimentos realizados.

Experimento	η_{char}
	% en masa
N2 DP T500	51,1
N2 DP T530	49,0
N2 dp T530	47,9
REC dp T530	43,5
REC DP T530	47,0
REC DP T530 CAT	50,9

El rendimiento a *char* en un experimento de pirólisis, como puede verse en la tabla 8, es aproximadamente del 50 %. Es decir, la mitad de la masa de lodo alimentado se convierte a *char* durante la reacción.

En los experimentos en los que se ha utilizado lodo con un diámetro de partícula más pequeño (125-250 μm) el rendimiento a *char* ha sido más bajo que en los realizados con lodo con un diámetro 250-500 μm , independientemente de la atmósfera en la que se haya llevado a cabo la reacción. Esto puede ser debido a que la difusión interna en el sólido aumenta con la disminución del diámetro de partícula, y esto repercute en una devolatilización más rápida y por tanto más abundante de las sustancias susceptibles de ser volatilizadas que están presentes en el *char*.

Por lo que respecta a la atmósfera de reacción, se observa también una disminución en el rendimiento a *char* cuando se sustituye la atmósfera de N_2 por la que simula una recirculación de los gases de pirólisis. Este cambio en el rendimiento puede ser debido a un mayor número de interacciones del sólido con la atmósfera de reacción, aunque este hecho se estudiará en mayor profundidad en los apartados posteriores de esta memoria.

Por tanto, de manera general, se puede concluir que tanto la utilización de un diámetro de partícula menor como la utilización de una atmósfera que simule la recirculación de los gases provocan la obtención de un rendimiento a *char* menor. Estos dos resultados son coherentes

con las conclusiones obtenidas en la mayor parte de la bibliografía consultada [17, 19, 21, 25]. Por ejemplo, Jindarom y cols. (2007) [21], que estudiaron la descomposición térmica de lodos de EDAR en atmósfera de N_2 y CO_2 , observaron menores rendimientos a *char* cuando en la pirólisis a temperaturas similares (500 - 550 °C) a las estudiadas en este trabajo se introdujo CO_2 en la atmósfera de reacción. Mante y cols. (2012) [17] estudiaron la pirólisis de biomasa procedente de chopo y también obtuvieron menores rendimientos a *char* cuando añadieron CO , CO_2 o H_2 a la atmósfera de reacción, compuesta inicialmente sólo por N_2 .

Hay que decir también que en el experimento REC DP T530 CAT los datos de rendimiento a *char* y a los otros dos productos pueden ser erróneos debido a que después del experimento el *char* ha aparecido mezclado con lodo sin reaccionar en el depósito de *char*, y a que se tuvo una fuga durante el experimento. Por tanto, aunque los datos obtenidos se adjuntan en las tablas correspondientes, no se comentarán los resultados obtenidos ni en los rendimientos máxicos obtenidos a cada producto ni en las características del *char*. Sin embargo, se ha creído interesante incluir este experimento en el presente proyecto para poder analizar el efecto de las condiciones de operación estudiadas sobre la composición del gas y del líquido.

3.1.2 Poder calorífico superior y análisis inmediato del *char*

Los resultados que se han obtenido de las variables respuesta estudiadas en este apartado, poder calorífico superior (PCS_{char}) y análisis inmediato, que consta de cenizas, contenido en volátiles y carbono fijo se enumeran en la tabla 9, que se muestra a continuación. El análisis inmediato se muestra tanto en porcentaje máxico en el *char* como en rendimiento máxico respecto a lodo alimentado, nombrándose CEN_{char} , VOL_{char} , $CARF_{char}$ y η_{cen} , η_{vol} y η_{car} respectivamente.

Tabla 9. Datos de poder calorífico y análisis inmediato del *char* producto de la reacción.

Experimento	PCS_{char}	CEN_{char}	VOL_{char}	$CARF_{char}$	η_{cen}	η_{vol}	η_{car}
	kJ/kg	% en masa en el <i>char</i>	% en masa en el <i>char</i>	% en masa en el <i>char</i>	% en masa sobre lodo	% en masa sobre lodo	% en masa sobre lodo
N2 DP T500	7440	73,2	20,2	6,7	37,4	10,3	3,4
N2 DP T530	7500	75,5	19,5	5,0	37,0	9,6	2,5
N2 dp T530	7460	74,3	23,5	2,2	35,6	11,3	1,1
REC dp T530	7304	78,8	16,2	5,0	34,4	7,1	2,2
REC DP T530	7347	78,2	16,3	5,5	36,7	7,7	2,6
REC DP T530 CAT	7590	68,5	24,2	7,3	34,9	12,3	3,7

Los resultados de las cenizas se van a estudiar en porcentaje en las muestras de *char* y no en rendimiento máxico respecto a lodo alimentado, ya que al ser inertes en el proceso su rendimiento respecto a lodo no debe variar. Sin embargo, los volátiles y el carbono fijo se van a estudiar en rendimiento sobre lodo alimentado puesto que pueden variar en función del rendimiento global a *char*, ya que ambos podrían estar afectados por las condiciones de operación.

En primer lugar, se va a estudiar el poder calorífico del *char*. En la figura 2 se ha representado el poder calorífico del *char* frente a su rendimiento, para ver si existe alguna relación entre estas dos variables.

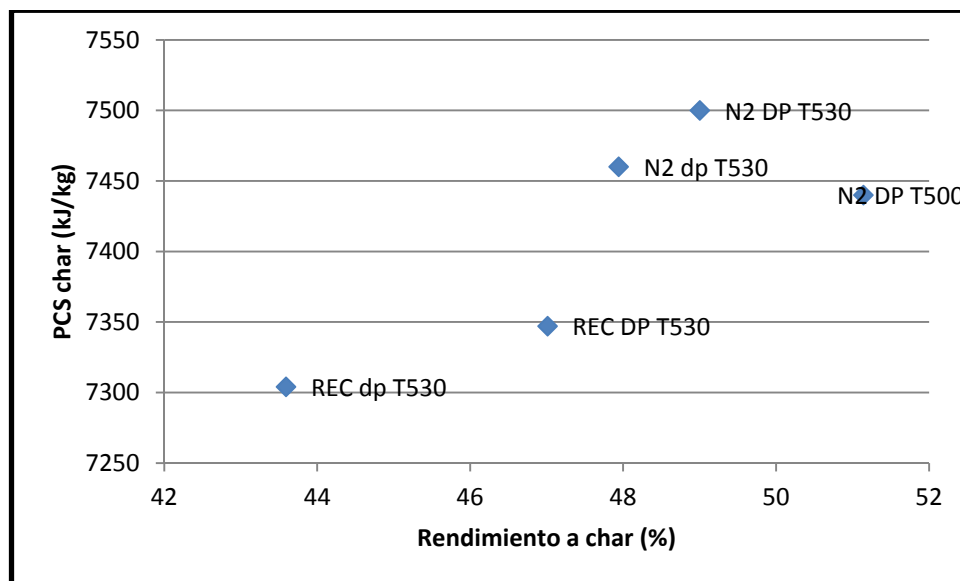


Figura 2. Poder calorífico superior del *char* representado frente a su rendimiento másico.

Las variaciones entre los PCS_{char} en los diferentes experimentos no son muy elevadas, de sólo 300 kJ/kg entre los valores más alejados. Además, puede observarse que en la mayoría de los casos cuanto mayor es el rendimiento a *char* en un experimento, mayor es su PCS_{char} .

Estudiando el diámetro de partícula, puede observarse que el PCS_{char} es un poco más bajo (del orden de 40 o 50 kJ/kg) en los experimentos en los que se utiliza un diámetro de partícula de lodo pequeño (125-250 μm).

Por lo que respecta a la atmósfera de reacción, el PCS_{char} obtenido en los experimentos realizados utilizando N_2 como agente fluidizante ha sido ligeramente superior al obtenido en los experimentos realizados simulando una recirculación de los gases producto de la reacción.

Estos comportamientos de las dos condiciones de operación estudiadas pueden deberse a que, como se ha explicado anteriormente, la devolatilización que ha sufrido el *char* haya sido mayor y/o a las posibles interacciones entre la materia carbonosa presente en el sólido y el gas cuando se utiliza la atmósfera de recirculación. En los dos casos, el resultado sería el mismo. Es decir, se provocaría que menos materia orgánica permaneciese en el sólido, dando este hecho lugar a una disminución en el rendimiento a *char*, a un aumento en el porcentaje de cenizas en el *char* y, consecuentemente, a una disminución del poder calorífico de ese *char*.

Para corroborar esta explicación de la relación entre poder calorífico y contenido en cenizas, se ha construido la figura 3, en el que se representa el contenido en cenizas respecto al poder calorífico:

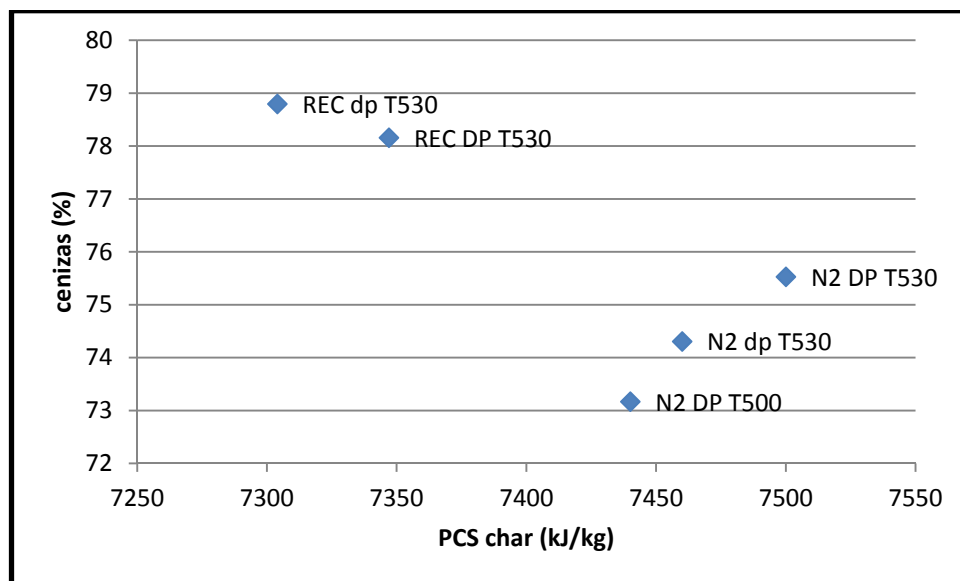


Figura 3. Representación del poder calorífico superior del *char* frente al contenido en cenizas (%).

En el gráfico se puede apreciar que, como era de esperar el rendimiento a *char* está ligado con el poder calorífico y con el contenido de cenizas. Así, un rendimiento a *char* menor implica un poder calorífico también más pequeño debido al mayor porcentaje de cenizas presentes en el sólido.

Por último, se va a analizar el rendimiento a volátiles y a carbono fijo sobre lodo alimentado para tratar de ver si la atmósfera de reacción y el diámetro de partícula del lodo alimentado han tenido algún efecto sobre estas variables. Con estos rendimientos se podrá comprobar en cada condición estudiada si el rendimiento a *char* disminuye por una disminución de la cantidad de volátiles o de carbono fijo, y por tanto si las interacciones entre la atmósfera de recirculación se producen con volátiles que se devolatilicen más lentamente y permanezcan en el *char* sin devolatilizarse o, por el contrario, se producen con el carbono fijo.

Por este motivo, a continuación se adjunta la figura 4, en el que se muestra tanto el rendimiento a volátiles como a carbono fijo de cada experimento.

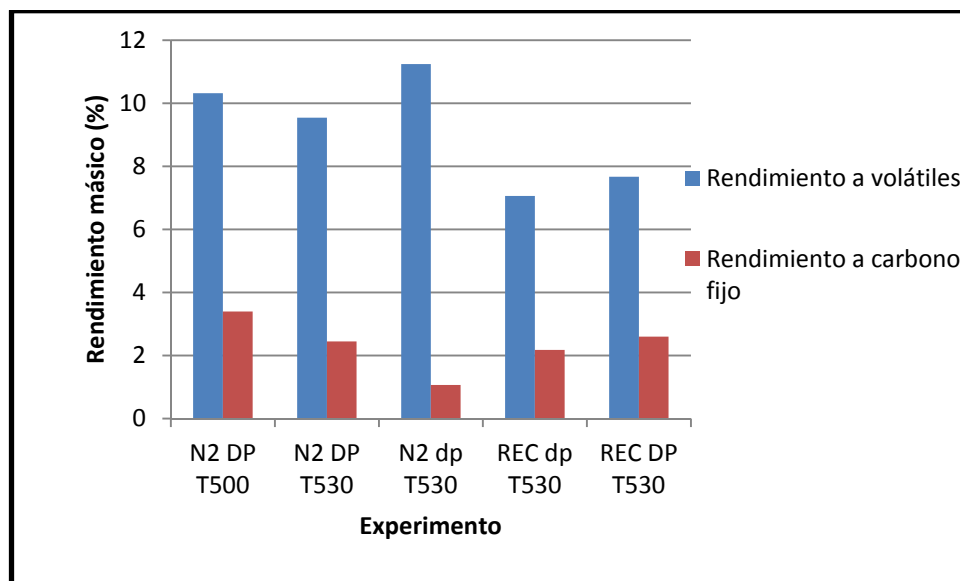
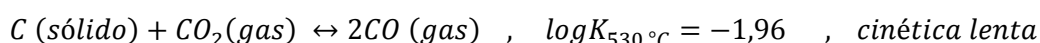
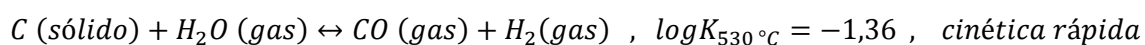


Figura 4. Rendimiento a volátiles y a carbono fijo del *char* sobre lodo alimentado

El rendimiento a volátiles en los experimentos realizados con la atmósfera que simula la recirculación es aproximadamente un 3 % menor que en los realizados con N_2 . Este resultado indica que parte de las sustancias volátiles que en los experimentos con N_2 permanecen en el *char* reaccionan con la nueva atmósfera de reacción, aumentando el número de interacciones sólido – gas. Estas reacciones se comentarán de forma detallada en el apartado 3.2, “Caracterización del gas”.

Por otra parte, no se puede decir que exista un efecto de las condiciones de operación sobre el rendimiento a carbono fijo, ya que no existe una tendencia clara en su variación y todos los valores se mueven entre el 2 y el 4 %.

El comportamiento del rendimiento a carbono fijo se corrobora por la termodinámica y la cinética de las reacciones en las que el carbono elemental se podría ver involucrado y que, junto con el valor del logaritmo de la constante de equilibrio de dichas reacciones a la temperatura de estudio [26] y la comparación entre sus cinéticas, se muestran a continuación.



Como se puede ver según las constantes de equilibrio a 530 °C, la primera y la segunda reacción, denominada reacción de Boudouard, están favorecidas termodinámicamente hacia la formación de los reactivos, es decir, hacia la formación de carbono. Por tanto, la cantidad de carbono fijo en el *char* debería aumentar en los experimentos con atmósfera de recirculación, ya que el gas patrón introducido contiene CO , que desplazaría el equilibrio todavía más hacia los reactivos. Sin embargo, los resultados experimentales han demostrado que el carbono fijo no varía entre unos experimentos y otros. Esto nos demuestra que estas reacciones no se producen, posiblemente debido a que la cinética es demasiado lenta, es decir, el tiempo de

residencia del sólido en el reactor no es el suficiente como para que estas reacciones se puedan producir. De hecho, cuando la pirólisis se enfoca a la producción de sólido, por ejemplo, para utilizarlo como carbón vegetal, se debe llevar a cabo una reacción de pirólisis lenta en la que el tiempo de residencia del sólido toma valores de días. La tercera reacción, que está ligeramente desplazada hacia los productos, es cinéticamente muy lenta, por lo que tampoco se producirá durante la pirólisis.

3.1.3 Análisis elemental

En este apartado se van a discutir los resultados obtenidos del análisis elemental del *char* en los distintos experimentos. Aunque los datos han sido obtenidos en porcentaje de cada elemento en el *char*, en la tabla 10 se representan los rendimientos a cada elemento sobre todo alimentado.

Tabla 10. Análisis elemental del *char* de los experimentos realizados.

Experimento	Rendimiento a cada elemento (% em masa)			
	C	H	N	S
N2 DP T500	9,7	0,5	1,3	0,6
N2 DP T530	9,7	0,5	1,4	0,7
N2 dp T530	9,9	0,7	0,9	0,6
REC dp T530	9,1	0,5	0,7	1,3
REC DP T530	8,8	0,5	1,2	1,1
REC DP T530 CAT	9,8	0,7	1,3	1,0

Entre los estudiados, el elemento más abundante en el *char* es el carbono, cuyo rendimiento es aproximadamente del 9 %, seguido por el nitrógeno, el azufre y, por último, el hidrógeno. Aunque no se han analizado, es probable que de los elementos inorgánicos el silicio sea el más abundante.

Las variaciones entre los rendimientos obtenidos en los distintos experimentos son pequeñas en la mayoría de los casos. Sin embargo, sí puede verse como el rendimiento a carbono es inferior en los experimentos en los que se ha simulado una recirculación de los gases. Este resultado es coherente, ya que los rendimientos más bajos a carbono coinciden con los experimentos en los que se ha obtenido un menor rendimiento a *char*, debido a que como se acaba de explicar la utilización de dicha atmósfera podría favorecer reacciones entre volátiles de lenta volatilización y el *char*.

Donde sí se aprecian variaciones más significativas es en el rendimiento a azufre. Así, en los experimentos en los que se ha simulado una atmósfera de recirculación el rendimiento a azufre ha sido superior a los realizados con N₂. Este aumento, de más del 100%, puede ser producido por la retención en el *char* de parte del H₂S introducido junto con el gas patrón. En apartados posteriores, especialmente en el 3.4, se estudiará y discutirá más detalladamente este resultado.

3.1.4 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por espectroscopía dispersiva por rayos X (EDX)

Para estudiar si existen diferencias entre las composiciones del lodo y de los *char*s procedentes de los experimentos realizados en atmósfera de N₂ y los realizados con una atmósfera que simula la recirculación, así como para profundizar en el fenómeno de la retención del H₂S en el *char* de la reacción, se ha decidido realizar un análisis XPS a estos *char*s y al lodo. De esta forma, se podrán cuantificar los elementos que componen la química superficial de estos sólidos y los estados de oxidación de estos elementos.

Los resultados de este análisis se muestran de forma detallada en el *Anexo III*.

El primer resultado que se ha obtenido del análisis ha sido que en las 3 muestras analizadas están presentes los mismos elementos (aluminio, carbono, calcio, hierro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio), aunque algunos de ellos presentan diferentes especies, con diferentes estados de oxidación. Los resultados de la cuantificación, en porcentaje en masa, de estos elementos en las 3 muestras se pueden ver en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición superficial de las muestras analizadas

	Al %	C %	Ca %	Fe %	N %	O %	P %	S %	Si %
Lodo	0,8	64,3	0,8	1,3	4,5	24,7	1,1	0,6	1,8
Char atmósfera N₂	1,9	59,1	1,7	2	5,6	23,5	2	0,7	3,5
Char atmósfera recirculación	1,8	60,4	1,8	1,6	5,8	22,5	2,1	0,9	3,1

Los elementos que aparecen en la tabla 11 son los representativos de la composición superficial de las muestras. Se puede observar que sólo el carbono y el oxígeno están en un porcentaje menor en el *char* que en el lodo. Esto se debe a que los compuestos que se devolatilizan en la reacción contienen principalmente estos elementos, además de hidrógeno, cuyo porcentaje no se puede determinar mediante la técnica utilizada.

Los resultados del análisis XPS indican que existen diferencias entre los estados de oxidación en los que se encuentran los elementos en las tres muestras en el caso del nitrógeno, del carbono y del azufre. En el nitrógeno, se ha observado que el lodo contiene sólo una especie, mientras que en los dos *char*s analizados se encuentran 2 especies (cada una con un estado de oxidación diferente). Las especies de nitrógeno encontradas en los dos *char*s analizados han sido las mismas y en la misma proporción. Por lo que respecta al carbono, se observa que el carbono presente en los dos *char*s se ha reducido respecto al carbono presente en el lodo. Además, se ha encontrado que el carbono del *char* que proviene del experimento con atmósfera de recirculación está más reducido que el *char* del experimento realizado en atmósfera inerte. Esta progresiva reducción de las especies de carbono es debida a una gradual disminución del número de enlaces carbono–hidrógeno. La recirculación consigue que parte del carbono contenido en el sólido, que en atmósfera inerte permanece en el *char* al final del experimento, reaccione con el gas, apareciendo en el *char* especies más reducidas.

En el azufre, se observa el mismo comportamiento. El lodo contiene dos especies de azufre (probablemente sulfato y sulfitos o azufre 0), mientras que en los dos *char*s aparece una

nueva especie más reducida (sulfuro). Esta nueva especie es más abundante en el *char* que se ha obtenido de un experimento con atmósfera no inerte. Por tanto, puede concluirse que el azufre retenido en el *char* cuando se simula una atmósfera de recirculación se produce en forma de sulfuros, ya que la principal diferencia entre el *char* obtenido en las dos atmósferas utilizadas está en el porcentaje de sulfuros.

Además, se ha realizado también un análisis mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) a las mismas muestras. Este análisis sirve también para hallar la composición de una muestra en distintos puntos de ella, pero es ligeramente más penetrante que el análisis XPS.

El análisis EDX ya ha sido utilizado por otros autores para estudiar la retención del H₂S. De esta forma, Gil-Lalaguna y cols. (2015) [27] estudiaron la retención del H₂S mediante el análisis SEM-EDX. En ese estudio, se encontró que el azufre quedaba retenido mayoritariamente en forma de sulfuros de hierro o sulfatos de hierro.

Gil-Lalaguna y cols. (2015) [27] dedujeron que la retención del azufre se realizaba mayoritariamente en forma de sulfuros de hierro, ya que en los puntos analizados en los que se encontraba un alto porcentaje de azufre, había también un porcentaje muy elevado de hierro. Estos autores encontraron también puntos en los que se encontraba un alto porcentaje de hierro pero uno bajo de azufre. Este comportamiento lo relacionaron con la presencia de fosfatos de hierro, ya que en esos puntos el porcentaje de fósforo era también elevado.

A continuación se muestran en la tabla 12 los resultados obtenidos del análisis EDX del experimento realizado en la atmósfera que simula la recirculación de los gases para el hierro y el azufre.

Tabla 12. Análisis EDX para el hierro y el azufre en el experimento realizado en la atmósfera de recirculación de los gases y en el realizado en atmósfera de N₂

	Atmósfera de recirculación		Atmósfera de N ₂	
	S	Fe	S	Fe
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Punto 1	3,32	10,78	1,83	14,93
Punto 2	2,69	5,84	1,52	9,68
Punto 3	0,33	0,97	1,46	9,93
Punto 4	1,25	9,25	0,94	5,49
Punto 5	1,47	45,17	1,45	10,23
Punto 6	3,14	7,94	1	18,89

Analizando nuestros resultados del EDX, en el experimento con atmósfera de recirculación se observa que en algunos puntos hay un alto contenido de hierro y de azufre, pero en muchos otros puntos no. Este hecho ocurre en menor medida en los resultados del experimento realizado con N₂. Por tanto, puede concluirse que parte del azufre sí queda retenido como sulfuros o sulfatos de hierro. Sin embargo, como en el *char* obtenido en atmósfera de recirculación hay puntos con un alto contenido en hierro y un bajo contenido en azufre, también puede haber otros metales que pueden interaccionar con el azufre.

3.2 Caracterización del producto gaseoso

En este apartado se va a estudiar la composición del gas generado durante la pirólisis en todos los experimentos, el rendimiento másico a gas y a cada uno de los elementos que lo componen, y su poder calorífico inferior (PCI_{gas}).

3.2.1 Composición de los gases generados durante la reacción

Los datos expuestos en la tabla 13, que se muestra a continuación, se presentan en base libre de N_2 , y corresponden a la composición media de los gases generados durante cada experimento. Estos datos han sido obtenidos como la diferencia entre el caudal de cada gas a la salida de la planta menos el caudal de ese mismo gas a la entrada, es decir, la composición media del gas que se ha generado en la propia reacción.

Tabla 13. Composición media del gas generado durante la reacción de pirólisis (en % en volumen).

Experimento	Composición media del gas generado en la reacción						
	% en volumen						
	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	H ₂ S	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
N2 DP T500	45,2	8,5	17,0	22,6	2,3	2,6	1,8
N2 DP T530	39,5	9,2	17,3	27,9	2,1	2,5	1,6
N2 dp T530	43,2	8,7	17,1	23,5	3,2	2,5	1,7
REC dp T530	39,9	10,9	27,3	19,7	-2,2	2,3	2,1
REC DP T530	43,5	12,0	25,8	13,2	-4,4	3,0	2,5
REC DP T530 CAT	33,2	13,8	29,6	19,2	-1,5	3,1	2,6

Este dato es interesante para estudiar los cambios que se producen en la composición de los gases que se generan durante la reacción cuando se varía la atmósfera de reacción y el diámetro de partícula del lodo.

A continuación en la figura 5 se pueden ver graficados estos resultados:

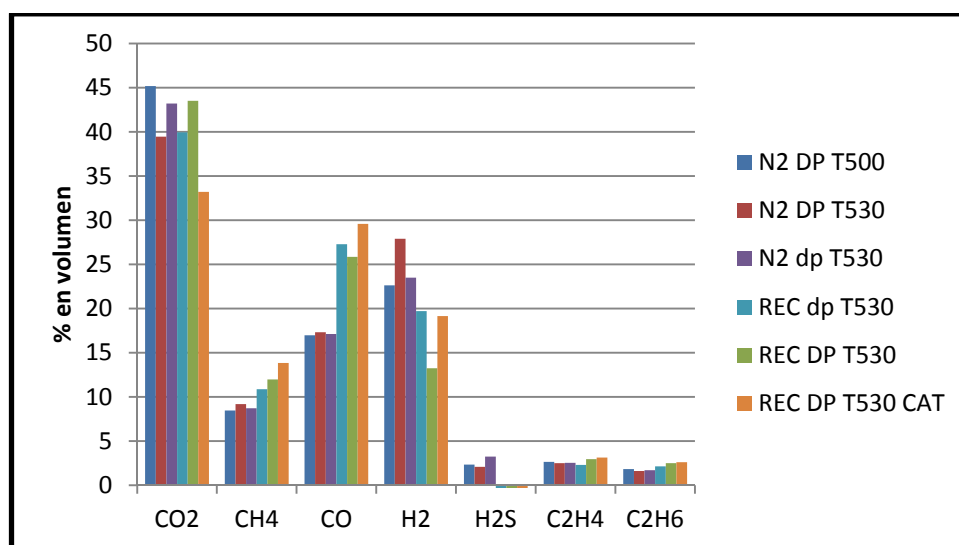


Figura 5. Representación de la composición del gas generado en % en volumen.

En todos los experimentos realizados el CO₂ es el compuesto más abundante en la composición del gas generado, con un 40 % en volumen aproximadamente, seguido por el CO y el H₂.

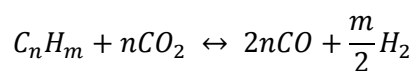
En la figura 6 se puede observar que el H₂ y el H₂S están en mayor proporción cuando el experimento se realiza en atmósfera de N₂. Por el contrario, el CH₄ y el CO están en mayor proporción cuando se sustituye la atmósfera de N₂ por la de recirculación.

Por lo que respecta a la otra condición de operación estudiada, el diámetro de partícula, no se observa que esta variable tenga influencia en la composición obtenida, ya que los resultados obtenidos en los experimentos en los que se ha variado esta condición de operación son muy similares en todos los compuestos que forman el gas.

Por último, las mayores diferencias en los porcentajes de CO₂, CH₄ y CO se dan en el experimento en el que se le hace un tratamiento catalítico con alúmina a los vapores y se utiliza la atmósfera que simula la recirculación. En este experimento se consigue obtener un menor porcentaje a CO₂ y un mayor porcentaje a CH₄ y CO, lo que resulta muy interesante desde el punto de vista del aprovechamiento energético del gas.

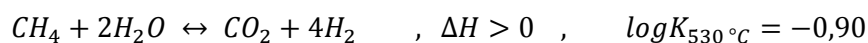
Estas importantes variaciones en la composición del gas que se genera pueden deberse a reacciones sólido-gas o gas-gas que sólo son posibles si la atmósfera de la reacción no es completamente inerte.

La variación más importante al cambiar la atmósfera de reacción se encuentra en el CO, que prácticamente duplica su porcentaje en la composición del gas generado en los experimentos realizados en atmósfera que simula una recirculación. Este aumento en el porcentaje de CO en la composición del gas generado ya ha sido encontrado por otros autores como Guizani y cols. (2014) [28], que lo relacionan con la disminución del rendimiento a *char*. Según Guizani y cols. (2014) [28] el menor rendimiento a *char* obtenido podría ser debido a que la presencia de CO₂ en la atmósfera de reacción podría evitar reacciones de polimerización del tar y reacciones secundarias de formación de *char*., y en cambio originar la siguiente reacción:



En gasificación esta reacción se da normalmente entre los alquitranes y el CO₂ presentes en la fase gas, aunque en este caso el hidrocarburo podría ser algún compuesto orgánico presente en el *char* que todavía no se haya devolatilizado. Con esta reacción se explicaría el notable aumento del CO en la composición del gas generado. Los resultados del análisis XPS refuerzan esta hipótesis ya que como se ha comentado en el apartado 3.1.4, "Análisis XPS", el carbono del *char* en los experimentos con atmósfera no inerte está más reducido que el presente en el *char* del experimento realizado en atmósfera inerte.

Se han encontrado también algunas reacciones de equilibrio en fase gas [26] que podrían influir en la composición del gas de salida. Estas reacciones, que se muestran a continuación, son los reformados del CH₄ en fase gas con vapor de agua y con CO₂:

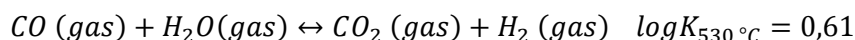


Estos tres reformados, a 530°C, están desplazados termodinámicamente hacia los reactivos, lo que explicaría el aumento del CH₄ y la disminución del H₂ en la composición del gas generado.

Sin embargo, como muchos de los compuestos gaseosos que se pretenden estudiar se encuentran en más de una reacción, es muy difícil explicar el comportamiento de estos compuestos, y predecir qué reacción es la que predomina durante la pirólisis.

El comportamiento de los gases de reacción cuando se simula una recirculación mediante reacciones ha tratado de ser explicado por otros autores mediante algunas reacciones en fase gas.

Por ejemplo, Jindarom y cols. (2007) [21], que obtuvieron comportamientos de los compuestos gaseosos similares a los de este proyecto, propusieron, además del reformado seco de metano que ya acaba de ser explicado, la siguiente reacción para justificar estos comportamientos:



Esta reacción se da en fase gas y se denomina “*Water Gas Shift*”. A 530 °C está ligeramente desplazada hacia los productos, por lo que no afecta significativamente a la producción mayoritaria de unos compuestos u otros. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se desplaza hacia los reactivos, CO y H₂O, llegando a ser una reacción con mucha influencia en la composición del gas de gasificación obtenido a temperaturas típicas de gasificación (800 - 1000 °C). Se ha calculado la constante teórica de esta reacción a 530 °C, de acuerdo con la siguiente ecuación propuesta por Moe (1962) [29], en la que la temperatura se expresa en Kelvin:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right)$$

Al ser una reacción en fase gas y tener el mismo número de moles en ambos lados, se ha podido calcular también el valor de la constante que se tiene en algunas de las condiciones de operación estudiadas a partir del flujo molar con la siguiente ecuación:

$$K_{eq.} = \frac{\text{mòles } CO_2 * \text{mòles } H_2}{\text{mòles } CO * \text{mòles } H_2O}$$

Los resultados se exponen en la tabla 14, que se muestra a continuación:

Tabla 14. Constantes de equilibrio de la reacción "Water Gas Shift".

	Constante de equilibrio de la Water Gas Shift
K_{eq} a 530 °C	3,93
N2 DP T530	0,21
REC DP T530	1,78
REC DP T530 CAT	1,78

Se puede ver que en los experimentos con la atmósfera que simula una recirculación los valores obtenidos de la constante se acercan más al equilibrio que en el realizado con atmósfera de N₂. Este mayor acercamiento implica una cinética más rápida en esos experimentos, que podría ser explicada por las mayores concentraciones de los gases que están involucrados en esta reacción cuando se utiliza la atmósfera de recirculación. Sin embargo, incluso en estos casos, REC DP T530 y REC DP T530 CAT, el valor obtenido se encuentra alejado del equilibrio como para pensar que a 530 °C esta reacción pueda tener una influencia determinante en el comportamiento de los gases.

Volviendo al estudio de la composición del gas generado, otro resultado que hay que destacar es el valor negativo del H₂S en los experimentos en los que se simula una recirculación. El significado del signo negativo es que durante estos experimentos a la salida de la instalación hay un flujo de H₂S menor que el que tenemos a la entrada, debido a que como se ha comentado, el H₂S está quedando retenido en el *char*. En el apartado 3.4 de la Memoria se explicará este comportamiento de forma más detallada.

3.2.2 Rendimiento másico al gas producto y a cada compuesto que forma el producto gaseoso

A continuación, en la tabla 15, se muestran los rendimientos másicos obtenidos a cada compuesto, así como al total de gas.

Tabla 15. Rendimientos másicos de los compuestos que forman el gas producto (en % en masa)

Experimento	Rendimiento másico a cada compuesto							
	(% en masa sobre lodo alimentado)							
	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂	H ₂ S	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	GAS TOTAL
N2 DP T500	5,7	0,4	1,4	0,1	0,2	0,2	0,2	8,2
N2 DP T530	6,4	0,5	1,8	0,2	0,3	0,3	0,2	9,6
N2 dp T530	3,9	0,3	1,0	0,1	0,2	0,2	0,1	5,8
REC dp T530	9,6	0,9	4,2	0,2	-0,4	0,	0,4	15,1
REC DP T530	6,5	0,6	2,5	0,1	-0,5	0,3	0,3	9,7
REC DP T530 CAT	6,7	1,0	3,8	0,2	-0,2	0,4	0,3	12,2

A partir de estos datos, se ha construido la figura 6:

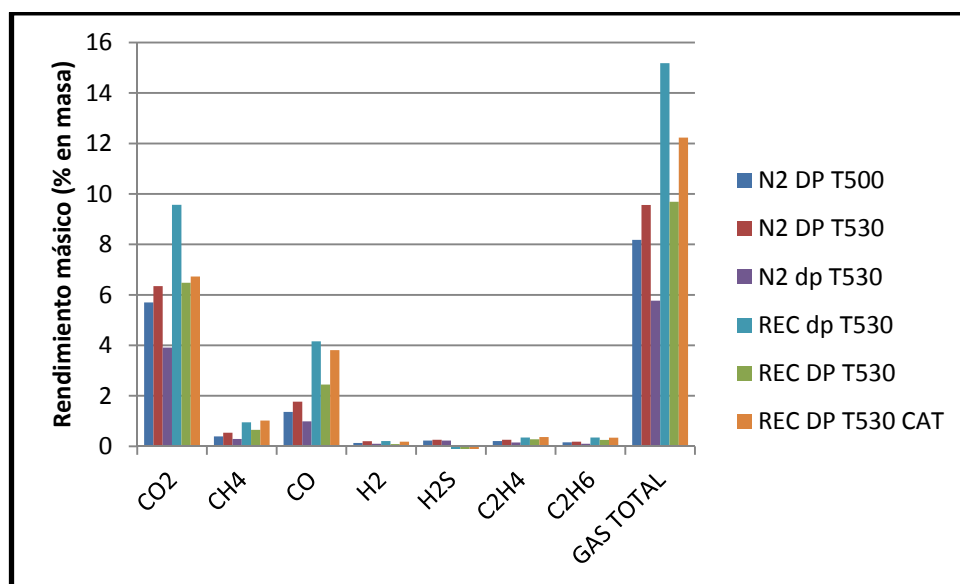


Figura 6. Rendimientos másicos a cada compuesto gaseoso y al total de gas (en % en masa).

El H₂, H₂S, C₂H₄ y C₂H₆ tienen un rendimiento másico muy pequeño en todos los experimentos, mientras que los mayores rendimientos corresponden al CH₄, al CO y al CO₂.

Los gases siguen la misma tendencia que en el apartado anterior, es decir, los rendimientos a CO y a CH₄ aumentan cuando se realiza el experimento en atmósfera no inerte, mientras que el rendimiento a H₂S vuelve a tomar valores negativos. En el caso del H₂ el rendimiento es tan pequeño que las variaciones producidas por la atmósfera de reacción son inapreciables.

Por lo que respecta al rendimiento másico a gas total, se observa que este rendimiento es mayor en la mayoría de los experimentos en los que se simula una atmósfera de recirculación. Este comportamiento puede ser debido al mayor número de interacciones sólido-gas que se producen con esta atmósfera, tal y como se ha explicado en el apartado anterior, el 3.1.

3.2.3 Poder calorífico inferior

A continuación, en la tabla 16 se muestran los valores del poder calorífico inferior del gas de salida de todos los experimentos de pirólisis realizados. En dicha tabla aparecen los valores del poder calorífico inferior (PCI_{gas}) tanto en base libre de N₂ como con N₂.

Tabla 16. PCI_{gas} de todos los experimentos realizados.

Experimento	PCI_{gas}	PCI_{gas} (en base libre N_2)
	kJ/m^3N	kJ/m^3N
N2 DP T500	1058	10321
N2 DP T530	1156	10976
N2 dp T530	868	10394
REC dp T530	7981	8427
REC DP T530	7755	8108
REC DP T530 CAT	8780	9157

A continuación se muestra la figura 7, en la que se grafican los datos de la tabla 15:

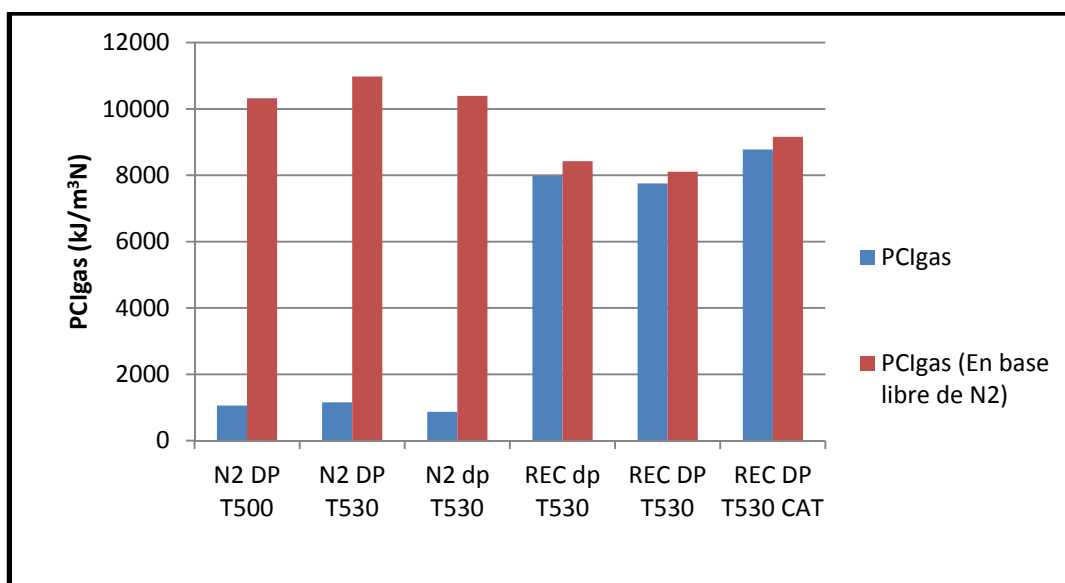


Figura 7. Poder calorífico inferior del gas en los experimentos realizados.

El PCI_{gas} obtenido en los experimentos en atmósfera de N_2 alcanza valores de alrededor de 1000 kJ/m^3N , frente a los 8000 kJ/m^3N que posee el gas generado en los realizados con atmósfera no inerte. Este comportamiento es normal debido a que el PCI del N_2 , que es el compuesto mayoritario en los experimentos realizados en atmósfera de N_2 , es cero.

Por lo que respecta a la influencia del diámetro de partícula utilizado, no se observa que tenga ninguna importancia ya que el PCI_{gas} no ha sufrido ninguna modificación importante en los experimentos en los que se ha variado esta condición de operación.

Sin embargo, es posible observar que la utilización del tratamiento catalítico provoca un ligero aumento en el PCI_{gas} respecto a los experimentos realizados en las mismas condiciones pero sin este tratamiento. Este hecho es importante ya que como además el rendimiento a gas con el tratamiento catalítico es elevado, se podría recuperar una mayor cantidad de energía del producto gaseoso si la pirólisis se realizara en estas condiciones.

En el gráfico se puede observar que en base libre de N_2 el PCI_{gas} en los experimentos con atmósfera de N_2 es mayor (2000 kJ/m^3N más aproximadamente) que en los realizados con una

atmósfera que simula una recirculación. Este hecho indica que los compuestos que forman el gas de salida en los experimentos con N₂ tienen un mayor contenido energético que los que salen en los experimentos con atmósfera no inerte.

Los valores que se alcanzan cuando se simula la recirculación (alrededor de 8000 kJ/ m³N), a diferencia de los obtenidos en los experimentos realizados con N₂ (alrededor de 1000 kJ/ m³N), son suficientemente elevados como para poder usar ese gas de salida como combustible, ya que supera el mínimo necesario, 4000 kJ/m³N, que se puede quemar con la tecnología disponible actualmente. Sin embargo, el poder calorífico de este gas sigue siendo inferior al del biogás generado a partir de la biodegradación de materia orgánica, que está alrededor de los 20000 kJ/m³N.

3.3 Caracterización del producto líquido

En este apartado se va a analizar el efecto de las condiciones de operación estudiadas en el producto líquido, prestando especial atención al rendimiento y las propiedades de las distintas fases en las que se separa el líquido.

3.3.1 Rendimiento másico a líquido y a cada fase del líquido

A continuación se muestra la tabla 17, en la que se presentan los rendimientos másicos obtenidos al líquido total y a cada fase en particular en los diferentes experimentos realizados.

El procedimiento seguido para separar estas fases y para medir el porcentaje de cada una de ellas en el total del líquido se ha explicado de forma detallada en el *Anexo II.2.3*.

Como ya se ha explicado anteriormente, en los experimentos realizados se han obtenido una o dos fases orgánicas y una acuosa. Además, en algunos experimentos se han depositado en el fondo del tubo de la centrífuga, después de hacer la centrifugación, unos restos sólidos, que se han denominado posos.

Tabla 17. Rendimientos másicos del líquido total y de cada fase del mismo sobre lodo alimentado.

Experimento	Rendimiento a líquido	Rendimiento a cada fase del líquido				
		Fase orgánica ligera	Fase orgánica pesada	Fase orgánica	Fase acuosa	Posos
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
N2 DP T500 (*)	37,3	0	9,9	0	25,4	2,0
N2 DP T530	36,0	0,5	12,9	0	24,2	1,0
N2 dp T530	42,7	2,1	11,6	0	28,8	2,3
REC dp T530	40,3	1,5	11,9	0	25,0	1,9
REC DP T530	40,2	1,9	9,8	0	28,1	0,4
REC DP T530 CAT (*)	32,2	0	0	10,8	21,4	0

(*) Experimentos con una única fase orgánica.

A continuación se muestra la figura 8, en la que se han representado los resultados mostrados en la tabla 17. La fase orgánica ligera se ha nombrado como FOL y la orgánica pesada como FOP. En el experimento catalítico, en el que sólo se obtiene una fase orgánica, ésta se ha nombrado como FO.

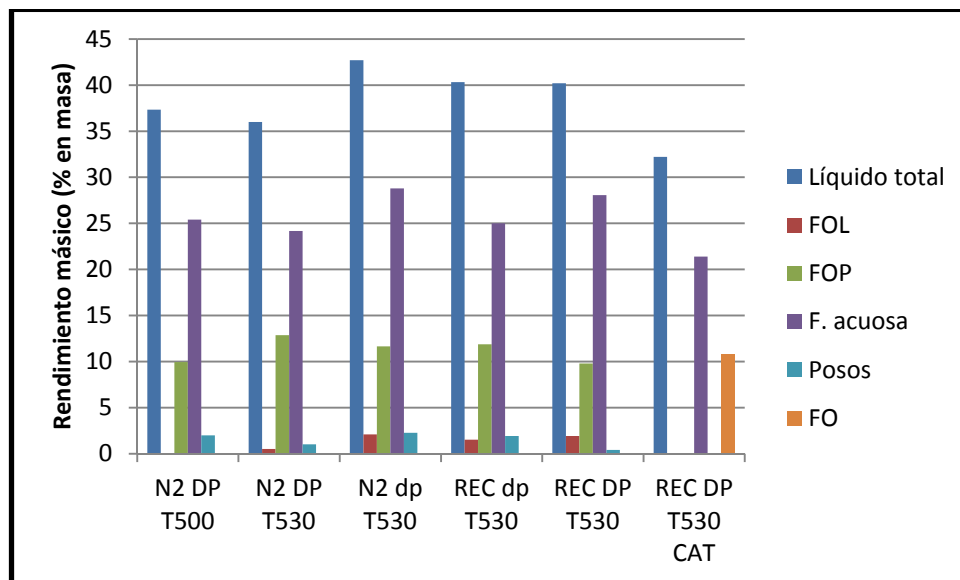


Figura 8. Rendimientos másicos a líquido total y a cada fase del mismo.

El efecto de las condiciones de operación en el rendimiento a líquido en los experimentos es inverso al que ejercen en el rendimiento a *char*, es decir, cuanto mayor es el rendimiento a *char* en un experimento menor es el rendimiento a líquido de ese mismo experimento. Por tanto, los mayores rendimientos a líquido se han obtenido cuando se ha utilizado un diámetro de partícula del sólido alimentado pequeño, 125 – 250 μm , y cuando se ha realizado el experimento con una atmósfera que simula la recirculación. Si bien se debe destacar que el mayor rendimiento a líquido ha sido obtenido cuando se utiliza el menor diámetro de partícula pero el agente fluidizante está compuesto exclusivamente por N_2 . Este hecho puede ser debido a que además de que se consigue una alta devolatilización debido a la utilización de un diámetro de partícula pequeño, ocurre que estos compuestos son reformados en menor medida debido a la escasa reactividad de la atmósfera de reacción.

En el gráfico destaca el alto rendimiento a líquido total que se obtiene en algunas condiciones de operación estudiadas. En los estudios previos realizados por el GPT, que como se ha venido comentando a lo largo de toda la memoria tiene una gran experiencia en experimentos de pirólisis, el rendimiento a líquido que se había conseguido alcanzar había sido siempre inferior al 37 %. Sin embargo, en este trabajo se han conseguido alcanzar rendimientos a líquido por encima del 40 % con tres de las combinaciones de condiciones de operación estudiadas.

El rendimiento a líquido obtenido en el experimento REC DP T530 CAT de pirólisis catalítica llevado a cabo en atmósfera de recirculación, 32 %, aunque es inferior al resto de experimentos, es significativamente mayor al que se obtiene en un experimento de pirólisis catalítica en atmósfera de N_2 (entre un 26 y el 29%) [15, 23].

Por lo que respecta al rendimiento a cada fase del líquido, se observa que en todos los experimentos la fase acuosa es la más abundante, seguida de la FOP y, si la hay, de la FOL. Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas en los rendimientos de los distintos experimentos, por lo que no es posible afirmar que las variables de operación influyen en los rendimientos obtenidos a cada fase.

En el primer experimento realizado, N2 DP T500, en la que la temperatura se mantuvo a 500 °C, no se obtuvo FOL. Sin embargo, en los experimentos no catalíticos realizados a una temperatura más elevada, a 530 °C, sí se obtuvo la FOL. Por tanto, puede concluirse que la presencia de FOL está condicionada por la temperatura de la reacción, lo que coincide con resultados obtenidos previamente en el GPT [30].

En el experimento catalítico, REC DP T530 CAT se obtiene solamente una fase orgánica, FO, de aspecto muy similar a la fase orgánica ligera obtenida en el resto de experimentos, aunque ligeramente menos abundante que la suma de las dos fases orgánicas en los demás experimentos. Este hecho ya se ha visto en experimentos catalíticos previos realizados con N₂ [15, 23], por lo que es de suponer que este comportamiento se debe a la presencia del catalizador y no a la atmósfera de reacción. Además, este experimento ha sido el único en el que no se han formado posos.

3.3.2 Contenido en humedad de las fases

Las humedades de todas las fases se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Humedad de cada fase del líquido.

Experimento	Humedad			
	FOL	FOP	Fase acuosa	FO
N2 DP T500	-	6,2	67,3	-
N2 DP T530	-	14,8	74,3	-
N2 dp T530	-	18,1	76,1	-
REC dp T530	-	7,9	71,2	-
REC DP T530	-	8,3	75,3	-
REC DP T530 CAT (*)	-	-	74,5	2,1

(*) En el experimento REC DP T530 CAT se ha obtenido sólo una fase orgánica, FO.

La humedad de la FOL no se ha medido, aunque los valores que se obtienen suelen ser inferiores al 1%.

No se aprecian diferencias significativas entre los contenidos en agua de las fases acuosas, ni entre los de las FOP obtenidas en los distintos experimentos. Por tanto, no se puede afirmar que ni el diámetro de partícula del sólido alimentado ni la atmósfera de reacción tengan un efecto sobre la humedad de cada fase.

En el experimento catalítico se ha conseguido que la humedad de la FO, con un rendimiento másico muy superior al de las FOL de los demás experimentos, sea sólo un 1% superior a la humedad de éstas. Sin embargo, esta humedad obtenida en el experimento realizado con la

atmósfera que simula la recirculación, no es inferior al obtenido en experimentos previos catalíticos realizados por el GPT en atmósfera de N₂ [23]. Por tanto, el bajo contenido en humedad obtenido es debido únicamente al tratamiento catalítico realizado sobre los vapores de la reacción.

3.3.3 Poder calorífico superior de cada fase

A continuación se van a exponer en la tabla 19 los poderes caloríficos inferiores de las fases orgánicas obtenidas en los distintos experimentos. El poder calorífico de las fases acuosas no ha sido determinado debido a que sus elevados contenidos en agua imposibilitan su aprovechamiento como combustible.

Tabla 19. Poder calorífico superior de cada fase del líquido.

Experimento	Poder calorífico superior		
	Fase orgánica ligera	Fase orgánica pesada	Fase orgánica
	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg
N2 DP T500 (*)	-	26345	-
N2 DP T530	41456	31316	-
N2 dp T530	41505	30074	-
REC dp T530	41355	28528	-
REC DP T530	41442	32482	-
REC DP T530 CAT (*)	-	-	37310

(*) En el experimento N2 DP T500 no se ha obtenido FOL, mientras que en el experimento REC DP T530 CAT se ha obtenido sólo una fase orgánica, FO.

El poder calorífico de la fase orgánica pesada ronda, en todos los casos, los 30000 kJ/kg. Este valor es inferior al de los combustibles utilizados en los medios de transporte como el diésel (43000 kJ/kg) o la gasolina (42500 kJ/kg), valores que prácticamente se alcanzan en las FOL.

Sin embargo, no se observan variaciones entre los distintos PCS al comparar los valores obtenidos en las diferentes condiciones de operación estudiadas. Lo más destacable es que en el experimento catalítico, REC DP T530 CAT, se ha obtenido una cantidad de fase orgánica de viscosidad similar a la ligera importante. Desde el punto de vista del uso de estos líquidos como combustible, la utilización de un catalizador puede ayudar en gran medida a obtener una fase orgánica relativamente abundante, de baja viscosidad y con un poder calorífico superior comparable al que se obtiene en los experimentos sin catalizador.

Por último, el PCS obtenido de la FO en el experimento catalítico es ligeramente inferior al que se ha obtenido en estudios catalíticos previos (38900 kJ/kg) [15, 23], por lo que la atmósfera de recirculación influye, si lo hace, de forma negativa en este parámetro.

3.3.4 pH de la fase acuosa

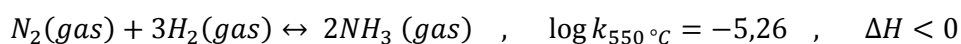
En la tabla 20, que se muestra a continuación, se exponen los valores de pH de la fase acuosa en los experimentos realizados.

Tabla 20. pH de la fase acuosa del líquido.

Experimento	pH fase acuosa
N2 DP T500	9,8
N2 DP T530	9,6
N2 dp T530	9,3
REC dp T530	9,3
REC DP T530	9,2
REC DP T530 CAT	9,4

Como puede observarse en la tabla 20, se ha obtenido un pH básico en todos los experimentos.

Sin embargo, pueden observarse pequeñas variaciones según la atmósfera de reacción utilizada. Así, puede verse que en la mayoría de los experimentos realizados en atmósfera no inerte el pH es ligeramente menos básico que el de las fases acuosas de los experimentos realizados con N₂. Este hecho podría ser debido a que en los experimentos en los que se simula la recirculación exista una menor cantidad de NH₃ en la atmósfera y que por lo tanto tenga una menor presión parcial y se absorba en menor medida en la fase acuosa que forma el líquido. La menor concentración de NH₃ en el gas cuando los experimentos se llevan a cabo en atmósfera de recirculación podría ser debida al desplazamiento de la siguiente reacción hacia la formación de reactivos. Si bien este hecho debería de estudiarse en mayor profundidad, ya que no se ha determinado experimentalmente la concentración de NH₃ ni en el gas ni en el líquido y además la cinética de esta reacción es muy lenta.



Por otro lado, no se observan variaciones importantes en el pH cuando se ha llevado a cabo la reacción con los dos rangos de diámetros de partícula de lodo alimentado al reactor.

3.3.5 Ratios H/C y O/C

A partir de los análisis elementales realizados a las fases orgánicas de los distintos experimentos, se han podido calcular los ratios atómicos H/C y O/C en base seca que, como se indicará más adelante, son indicadores de la calidad de un líquido para su posterior uso como combustible. Estos resultados se muestran a continuación en la tabla 21.

Tabla 21. Ratios H/C y O/C de las fases orgánicas de los líquidos de pirólisis calculados a partir de los datos de análisis elemental en base seca.

EXPERIMENTO	FOP		FOL		FO	
	H/C	O/C	H/C	O/C	H/C	O/C
N2 DP T500 (*)	1,45	0,11	-	-	-	-
N2 DP T530	1,28	0,12	1,72	0,08	-	-
N2 dp T530	1,53	0,19	1,86	0,08	-	-
REC dp T530	1,34	0,32	1,98	0,07	-	-
REC DP T530	1,15	0,10	1,82	0,07	-	-
REC DP T530 CAT (*)	-	-	-	-	1,42	0,18

(*) En el experimento N2 DP T500 no se ha obtenido FOL, mientras que en el experimento REC DP T530 CAT se ha obtenido sólo una fase orgánica, FO.

Estos ratios se han representado en el diagrama Van Krevelen, que se muestra a continuación en la figura 9.

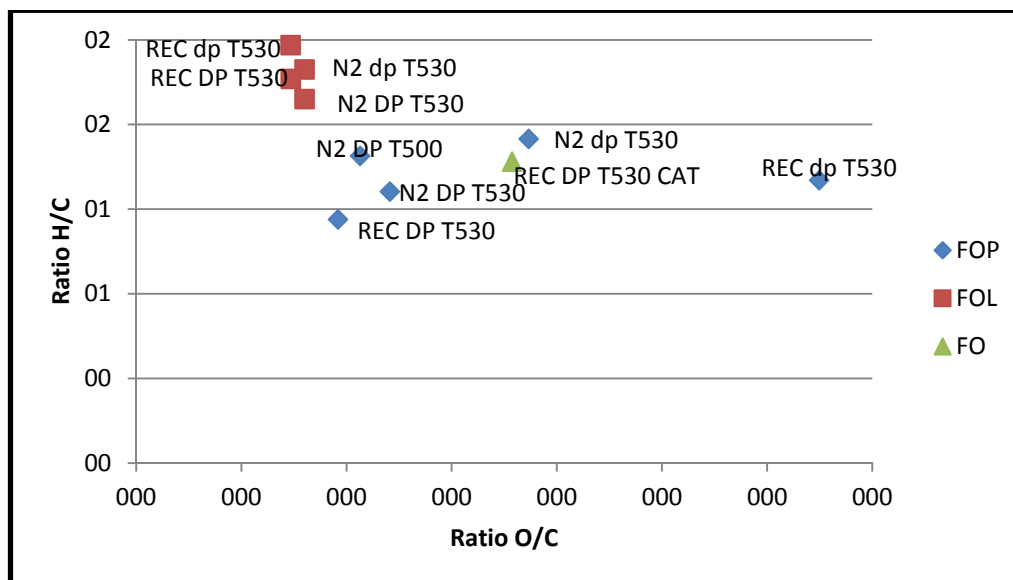


Figura 9. Diagrama Van Krevelen de los líquidos de pirólisis.

Los ratios H/C y O/C son indicadores de la calidad de un combustible. De esta forma, cuanto mayor es el ratio H/C y menor es el ratio O/C, mejor es la calidad de un combustible. Esto es debido a que la presencia de oxígeno le confiere al combustible algunas propiedades indeseadas, como una menor densidad energética o una baja estabilidad al almacenaje debido a la capacidad de los compuestos oxigenados de reaccionar en el seno del líquido.

Como era de esperar según lo obtenido en diversos estudios anteriores [23] realizados por el GPT, las FOL tienen en este sentido una mejor calidad respecto a las FOP, ya que los ratios H/C y O/C así lo indican.

Por lo que respecta a la FO obtenida en el experimento catalítico, se puede observar que en el diagrama Van Krevelen se sitúa en un punto intermedio entre las FOL y las FOP de los demás

experimentos. Así, la calidad de esta FO del experimento catalítico es ligeramente inferior a la de la FOL de los demás experimentos. Sin embargo, como se ha explicado en el apartado 3.3.1, el rendimiento másico a FO obtenido en el experimento catalítico ha sido mucho mayor (10 % en masa) frente a lo obtenido en el resto de experimentos (1,5 - 2 % en masa).

Otros autores, como Mullen y cols. (2013) [20], Mante y cols. (2012) [17] o Huiyan y cols. (2010) [31] realizaron la pirólisis en atmósfera no inerte de biomasa lignocelulósica, consiguiendo en esos estudios una desoxigenación de las fases orgánicas del líquido de pirólisis. Su explicación fue que la presencia de CO₂, CO y/o H₂ en la atmósfera de reacción provocaba algunas reacciones similares a las de craqueo catalítico que conseguían la desoxigenación del líquido.

Además, Mullen y cols. (2013) [20] realizaron también experimentos con un tipo de biomasa lignocelulósica que se asemeja al lodo EDAR, ya que tiene un alto contenido en nitrógeno. En este caso, no observaron cambios significativos en el número de compuestos oxigenados contenidos en las fases orgánicas del líquido de pirólisis al introducir una atmósfera de reacción no inerte. Esta invariabilidad en la composición del líquido de pirólisis la relacionaron con el alto contenido en nitrógeno, ya que según estos autores, los compuestos nitrogenados evitan la formación de vapores ácidos que son los que catalizan las reacciones de craqueo.

Los ratios H/C y O/C de las fases orgánicas de los líquidos de pirólisis obtenidos en los experimentos realizados con la atmósfera que simula la recirculación no presentan diferencias con los obtenidos en los experimentos realizados con N₂. Por tanto en nuestro caso se puede concluir, al igual que les ocurría a Mullen y cols. (2013) [20] con los experimentos que realizaron con la biomasa que tenía un alto contenido en nitrógeno, que la atmósfera de reacción no influencia la composición de las fases orgánicas y, en consecuencia, los ratios H/C y O/C.

Por lo que respecta al diámetro de partícula del lodo alimentado, tampoco se aprecian diferencias significativas cuando se varía alguna esta condición de operación en los ratios H/C y O/C.

3.4 Estudio de la presencia de azufre en los distintos productos

Como se ha explicado en el apartado 3.1 de la memoria, "caracterización del *char*", el análisis elemental ha mostrado que el contenido en azufre del *char* generado en los experimentos en los que se simula la recirculación es mayor que el de los experimentos en atmósfera de N₂. Este aumento es bastante significativo, del 100 % aproximadamente (el contenido en azufre es de alrededor del 1 % en los experimentos con N₂ y del 2 % en los experimentos realizados con atmósfera no inerte).

En el apartado 3.2, "caracterización del producto gaseoso", se ha visto como al incluir una atmósfera de reacción no inerte el H₂S "desaparecía" del gas, es decir, se tenía menos H₂S en el gas de salida del que se había introducido con el gas patrón.

Combinando estos dos resultados, puede llegarse a la conclusión de que el azufre que desaparece del gas queda retenido en el *char*, o dicho de otro modo, que el *char* es capaz de retener el H₂S presente en el gas patrón. Este hecho no ocurre cuando el experimento se realiza en atmósfera inerte, a pesar de que el gas de salida también contiene H₂S. Una hipótesis que puede explicar este comportamiento es que el H₂S en los experimentos de N₂ se genere mediante reacciones gas-gas en el *freeboard*, por lo que en ningún momento llegue a estar en contacto con el *char*, impidiéndose de esta forma su retención. Sin embargo, en los experimentos realizados con atmósfera no inerte, el gas patrón, que contiene H₂S, se utiliza como agente fluidizante y por tanto está en contacto con el sólido, permitiendo así la retención del azufre por parte del *char*.

De acuerdo a los resultados del análisis XPS, el azufre contenido en el *char* de atmósfera no inerte está más reducido que en el *char* obtenido en atmósfera de N₂. En el *char* obtenido en la atmósfera de recirculación los sulfuros son más abundantes mientras que en el *char* del experimento con N₂ hay una mayor cantidad de sulfitos y azufre elemental. Por tanto, puede afirmarse que el azufre se retiene en el *char* en forma mayoritariamente de sulfuros.

La retención del azufre por tanto podría producirse mediante la siguiente reacción [32]:



En nuestro caso, el metal con el que se da la reacción es alguno de los presentes en el lodo inicial, que después de la reacción sigue presente en el *char*. Según los resultados del XPS, los metales que están presentes en el *char* en forma de óxidos y que pueden participar en la reacción son el aluminio, el calcio, el hierro o el silicio (semimetal).

3.5 Balances atómicos

En este apartado se van a mostrar los resultados de los balances atómicos al carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno calculados a partir de los análisis elementales realizados al lodo, y a los productos líquidos, así como a la cuantificación de los compuestos gaseosos llevada a cabo mediante cromatografía.

Esto se ha hecho con el objetivo de comprobar si el cierre de los balances es diferente cuando se utiliza una atmósfera de reacción u otra. Un cierre de los balances por encima del 100% para alguno de los elementos o significativamente mayor en las condiciones de atmósfera de recirculación podría indicar una posible reacción con alguno de los gases introducidos como parte del agente fluidizante.

Es por eso que en el balance atómico no se ha tenido en cuenta el agente fluidizante en ninguno de los experimentos realizados. De esta forma, a la entrada del sistema se ha considerado sólo el lodo alimentado y a la salida el gas generado durante la reacción, el producto líquido y el *char*.

Los datos se van a presentar de la siguiente forma:

$$Cierre\ del\ balance\ atómico\ del\ elemento\ x = 100x \frac{\text{gramos del elemento } x \text{ a la salida}}{\text{gramos del elemento } x \text{ a la entrada}}$$

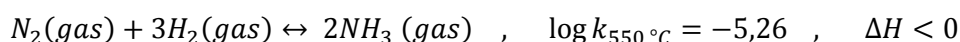
A continuación, se presentan los datos obtenidos en la tabla 22:

Tabla 22. Cierre del balance atómico en los experimentos realizados.

Experimento	CIERRE BALANCE ATÓMICO (% en masa)				
	C	H	N	S	O
N2 DP T500	73,6	80,2	66,8	74,6	148,0
N2 DP T530	80,0	83,7	72,2	99,0	136,0
N2 dp T530	76,8	88,1	61,3	90,6	146,2
REC dp T530	81,1	77,7	51,4	114,4	168,3
REC DP T530	74,9	87,3	64,7	104,0	148,6
REC DP T530 CAT	78,4	83,3	60,4	92,0	145,0

Empezando por los valores obtenidos en el carbono, se observa que el mayor cierre del balance se produce en el experimento REC dp T530, que es el experimento en el que se obtiene también un mayor valor en el oxígeno. Esto podría ser debido a que algunos compuestos introducidos con el gas patrón, que como se ha explicado no se han contabilizado en este balance, como el CO₂ o el CO, pueden haber reaccionado con el sólido pasando a formar parte de compuestos líquidos o gaseosos que sí han sido contabilizados en el balance a la salida del sistema.

Por lo que respecta al nitrógeno, si se comparan los experimentos realizados en las mismas condiciones pero variando la atmósfera de reacción, es decir, comparando N2 dp T530 con REC dp T530 y N2 DP T530 con REC DP T530, se puede ver que con la atmósfera que simula la recirculación el balance cierra peor. Este hecho podría ser explicado con la ecuación de Haber Bosch, que se muestra a continuación:



Esta reacción, utilizada habitualmente para producir amoníaco, está termodinámicamente muy favorecida hacia el N₂ y el H₂ a la temperatura de pirólisis, 530 °C en nuestro caso. Una posible justificación al bajo cierre del balance en los experimentos realizados con la atmósfera de recirculación puede ser que al no haber prácticamente N₂ en el medio de reacción, sólo el que actúa como estándar interno, esta reacción se desplace hacia los reactivos. De esta forma se provocaría que parte del NH₃ formado a partir de los compuestos de lodo pasase a generar N₂, que no se determina experimentalmente ya que hasta ahora siempre se ha creído inerte en la reacción de pirólisis y se ha utilizado como estándar interno, suponiendo que su caudal es igual a la entrada que a la salida. Si la cinética de esta reacción permite que las concentraciones de los reactivos y de los productos se acerquen a la situación de equilibrio, el flujo de N₂ a la salida sería significativamente mayor que a la entrada en los experimentos realizados en atmósfera de recirculación, lo que también provocaría un error en la determinación de los caudales de los gases que se han generado.

Por último, se observa que el cierre del azufre es muy elevado en los experimentos realizados con el gas patrón, excepto en el experimento REC DP T530 CAT, en el que se han tenido problemas operacionales. Este alto cierre del balance y, por tanto, esta alta cantidad de azufre en los productos obtenidos de la reacción está ligada a la retención del azufre contenido en el gas patrón por parte del *char*. El cierre del balance es más alto porque el azufre del gas patrón no se contabiliza en el balance, mientras que a la salida del sistema se contabiliza el azufre que quedaría retenido en el producto sólido de la reacción.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

4.1. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Fin de Carrera se ha estudiado la pirólisis, tanto catalítica con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como no catalítica, de lodo de EDAR en lecho fluidizado, utilizando como agente fluidizante un gas que simula la recirculación del gas de pirólisis. A su vez, también se ha investigado el efecto del diámetro de partícula del lodo alimentado a la reacción. El objetivo principal era conseguir un gas de salida de la reacción de pirólisis con un poder calorífico suficiente (mayor de 4000 kJ/m³N) como para poder ser aprovechado energéticamente. Este objetivo se ha cumplido ampliamente, ya que con la implementación del agente fluidizante que simula la recirculación de los gases se ha conseguido obtener un gas de salida con un poder calorífico inferior de alrededor de 8000 kJ/m³N.

Además de esta primera conclusión, se ha estudiado el efecto que dichas variables han podido tener en la distribución a productos y en las propiedades de los mismos:

La atmósfera de reacción compuesta por el gas que simula la recirculación del gas de pirólisis ha producido una disminución del rendimiento a *char*, debido probablemente al incremento de las interacciones sólido – gas entre los volátiles que permanecen en el sólido sin devolatilizarse y los gases utilizados como atmósfera de reacción. Cuando se disminuye el tamaño de partícula del sólido alimentado al reactor hasta valores de entre 125 y 250 μm , se observa también la reducción del rendimiento a *char*. Esta reducción puede ser debida a una mayor volatilización del sólido durante la reacción, ya que la velocidad de la difusión interna en el interior del sólido aumenta.

En estos dos casos, como consecuencia de la reducción del rendimiento a *char* aumenta tanto el rendimiento a líquido como el rendimiento a gas, ya que las interacciones sólido – gas y, por tanto, la devolatilización contribuyen a que un mayor número de sustancias que inicialmente estaban en el sólido pasen a formar parte de estos dos productos. El efecto de la atmósfera de reacción sobre los rendimientos a los distintos productos es semejante en pirólisis catalítica y no catalítica.

Por otro lado, en los experimentos llevados a cabo con atmósfera de recirculación no se consigue modificar la composición de las fases orgánicas del líquido de pirólisis y, por tanto, no se consigue disminuir la cantidad de compuestos oxigenados en esas fases, como algunos autores habían apuntado previamente en estudios con biomasa lignocelulósica. Esta atmósfera que simula la recirculación tampoco mejora las características del líquido de pirólisis en atmósfera catalítica, si se compara con el líquido obtenido en experimentos previos realizados con N_2 .

En los experimentos realizados con la atmósfera que simula la recirculación, se ha observado que el H_2S que se introduce al sistema mediante el gas patrón queda retenido mayoritariamente en el *char* en forma de sulfuros.

Por lo que respecta al tamaño de partícula del lodo alimentado al reactor, no se ha visto que la modificación de esta variable de operación influya en las características del líquido de pirólisis.

4.2. TRABAJO FUTURO

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo se propone continuar con el estudio de los siguientes aspectos relacionados con la pirólisis de lodos en atmósfera de recirculación.

Por un lado, podría ser interesante evaluar el uso de char de pirólisis de lodos para la retención del H_2S a temperaturas inferiores a $600^{\circ}C$ ya que la presencia de azufre en los gases que van a ser quemados para la producción de energía, como el gas de pirólisis, es muy perjudicial para el medio ambiente, y actualmente la ley es muy estricta en este sentido. Por ejemplo, se podría estudiar cómo afectan algunas condiciones de operación como la temperatura de pirólisis o el tiempo de residencia de los sólidos en el reactor a esta retención del azufre.

En lo referente al estudio de la influencia de la atmósfera de reacción, es importante llevar a cabo los balances de energía a los experimentos realizados.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CEE. *Directiva del consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas*. 1991.
2. Eurostat *Total sewage sludge production from urban wastewater*. Disponible en <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?jsessionid=9ea7d07d30df7e743082ea1a47f0a87686e2df6ec373.e34MbxeSaxaSc40LbNiMbxeNaNaNe0?tab=table&plugin=0&pcode=ten00030&language=en> (Consultado en Enero 2015)
3. *Plan Nacional Integrado de Residuos, 2008-2015 (PNIR)*. Disponible en http://www.itl.cat/construccio-sostenible/Bases%20dades%20construccio%20sostenible/temes/fitxers/documents/colnstr_sost/temes/residus/isa_pnir_26_11_2007.pdf.
4. Elliott, D.C., *Historical developments in hydroprocessing bio-oils*. Energy and Fuels, 2007. **21**(3): p. 1792-1815.
5. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. Energy and Fuels, 2004. **18**(2): p. 590-598.
6. Mohan, D., C.U. Pittman Jr, and P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review*. Energy and Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
7. Bridgwater, A.V., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal, 2003. **91**(2-3): p. 87-102.
8. Fonts, I., *Estudio Experimental de la Pirólisis en Lecho Fluidizado de Lodos de EDAR. Obtención y Propiedades del Producto Líquido*. Tesis doctoral. 2010.
9. Bridgwater, A.V. and G.V.C. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable & sustainable energy reviews, 2000. **4**(1): p. 1-73.
10. Lehto, J., et al., *Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass*. Applied Energy, 2014. **116**: p. 178-190.
11. www.ensyn.com.
12. <http://www.btgworld.com/>.
13. Fonts, I., et al., *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2781-2805.
14. Fonts, I., E. Kuoppala, and A. Oasmaa, *Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge*. Energy and Fuels, 2009. **23**(8): p. 4121-4128.
15. Azuara, M., et al., *Study of catalytic post-treatment of the vapours from sewage sludge pyrolysis by means of γ -Al₂O₃*. Fuel, 2013. **107**: p. 113-121.

16. Pilon, G. and J.M. Lavoie, *Pyrolysis of switchgrass (Panicum virgatum L.) at low temperatures in N₂ and CO₂ environments; A study on chemical composition of chars extracts and bio-oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013. **101**: p. 122-131.
17. Mante, O.D., et al., *The influence of recycling non-condensable gases in the fractional catalytic pyrolysis of biomass*. Bioresource Technology, 2012. **111**: p. 482-490.
18. Asomaning, J., P. Mussone, and D.C. Bressler, *Thermal cracking of free fatty acids in inert and light hydrocarbon gas atmospheres*. Fuel, 2014. **126**: p. 250-255.
19. Lai, Z., et al., *Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ atmospheres*. Fuel Processing Technology, 2012. **102**: p. 18-23.
20. Mullen, C.A., A.A. Boateng, and N.M. Goldberg, *Production of deoxygenated biomass fast pyrolysis oils via product gas recycling*. Energy and Fuels, 2013. **27**(7): p. 3867-3874.
21. Jindarom, C., et al., *Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO₂ and N₂ atmosphere*. Chemosphere, 2007. **67**(8): p. 1477-1484.
22. Atienza-Martínez, M., et al., *Fast pyrolysis of torrefied sewage sludge in a fluidized bed reactor*. Chemical Engineering Journal, 2015. **259**: p. 467-480.
23. López, I.R., *Estudio preliminar de la combinación de diferentes tratamientos para la mejora de las propiedades del líquido de pirólisis de lodos de EDAR. Proyecto fin de carrera*. 2014.
24. Azuara, M., *Aplicación de materiales catalíticos en la pirólisis de lodos EDAR en lecho fluidizado. Estudio de las propiedades de los productos. Tesis doctoral*. 2013.
25. Zhang, H., et al., *Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres*. Bioresource Technology, 2011. **102**(5): p. 4258-4264.
26. Donald D. Wagman, J.E.K., William J. Taylor, Kenneth S. Pitzer and Frederick D. Rossini, *Heats, free energies and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂ and CH₄* Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1945. **34**.
27. Gil-Lalaguna, N., et al., *Use of sewage sludge combustion ash and gasification ash for high-temperature desulphurization of different gas streams*. Fuel, 2015. **141**: p. 99-108.
28. Guizani, C., F.J. Escudero Sanz, and S. Salvador, *Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties*. Fuel, 2014. **116**: p. 310-320.
29. M., M.J., *Design of water-gas shift reactors*. Chemical Engineering Progress, 1962. **58**: p. 33-36
30. Fonts, I., et al., *Sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed, 2: Influence of operating conditions on some physicochemical properties of the liquid product*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(4): p. 2179-2187.

31. Huiyan Z, e.a., *Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres*. Bioresource Technology 2010. **102** p. 4258–4264.
32. Lalaguna, N.G., *Estudio de la gasificación de lodos de EDAR en lecho fluidizado. Efecto de la atmósfera reactiva, evaluación energética y limpieza del gas producto. Tesis doctoral*. 2014.
33. Pokorna, E., et al., *Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges*. Fuel, 2009. **88**(8): p. 1344-1350.
34. *Página web del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente*. <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/lodos-depuradora/#para10>.
35. Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical Reviews, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
36. Liu, C., et al., *Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(22): p. 7594-7623.
37. Huber, G.W. and A. Corma, *Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass*. Angewandte Chemie, 2007: p. 7184 – 7201.
38. Agblevor, F.A., et al., *Production of stable biomass pyrolysis oils using fractional catalytic pyrolysis*. Energy and Fuels, 2010. **24**(7): p. 4087-4089.
39. Dorbon, M. and C. Bernasconi, *Nitrogen compounds in light cycle oils: identification and consequences of ageing*. Fuel, 1989. **68**(8): p. 1067-1074.

ANEXOS

ANEXO I. ANTECEDENTES

I.1 LODOS DE EDAR; PROBLEMÁTICA Y VÍAS DE GESTIÓN

Los fangos o lodos EDAR son residuos producidos en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) como resultado del proceso de depuración de las mismas. Se generan en los diversos tratamientos realizados sobre el vertido, y su composición varía en función de la procedencia del vertido, de los mecanismos de depuración aplicados al vertido y de los tratamientos posteriores que reciben los lodos.

A pesar de que la composición de las aguas que llegan a la depuradora varía en función de factores como la existencia de industria en los núcleos de población o a las características de la población que consume ese agua, el proceso que se aplica es parecido en la mayoría de las estaciones depuradoras urbanas.

Este proceso consta de varias etapas. En primer lugar se le realiza al vertido un tratamiento físico, en el que se eliminan los sólidos más grandes utilizando rejillas y tamices, y después las grasas y arenas mediante un desengrasador-desarenador. Los sólidos gruesos junto con las arenas se envían al vertedero, mientras que las grasas deben ser tratadas por un gestor autorizado. A continuación se realiza la decantación primaria, eliminándose los sólidos en suspensión. Posteriormente se encuentra el tratamiento secundario, en el que se lleva a cabo una reacción bioquímica en la que materia orgánica biodegradable disuelta en el agua es metabolizada por microorganismos añadidos al agua en esta etapa. Como resultado de esta reacción bioquímica aparecen nuevos microorganismos, que son también retirados mediante decantación en una etapa que recibe el nombre de decantación secundaria, consiguiéndose de esta manera mantener una población constante de microorganismos en el tanque del tratamiento secundario o biológico. A continuación se muestra la figura 10, en la que se resume el proceso de depuración de las aguas en una EDAR.

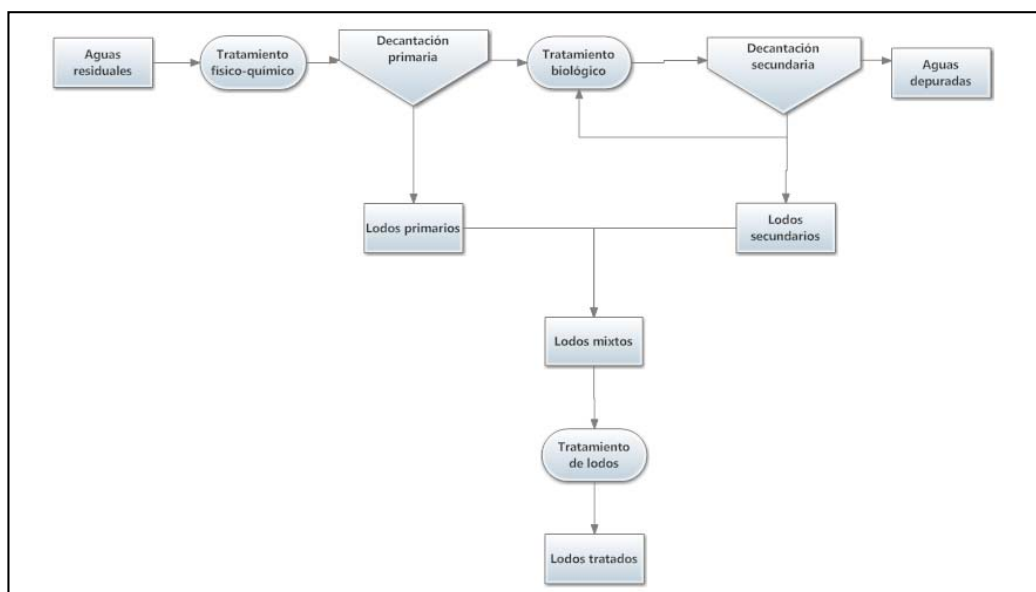


Figura 10. Esquema de los procesos que se llevan a cabo en una EDAR urbana.

A la salida de la depuradora, debe comprobarse que el vertido cumpla los requisitos marcados en la Directiva 91/271/CEE, redactada por la Unión Europea, para que de esta forma sea seguro devolverlos a la red.

Los fangos procedentes de las estaciones depuradoras, compuestos por los residuos extraídos en las dos decantaciones, deben ser tratados en las mismas plantas para reducir su humedad y, por ende, su volumen y para evitar que la materia orgánica reaccione de forma incontrolada. Los tratamientos que se aplican a estos fangos suelen ser tratamientos de espesamiento, digestión aerobia o anaerobia, deshidratación y, en ocasiones, secado térmico.

Aunque, como se ha explicado, la composición de los lodos no es siempre la misma, contienen siempre una fracción proteica, materia orgánica no digerida, compuestos inorgánicos y agua. La fracción proteica proviene de los microorganismos utilizados en los tratamientos biológicos, la materia orgánica no digerida está formada por restos de aceites y sustancias fecales y los compuestos inorgánicos por metales pesados. El agua, que es la sustancia más abundante en los lodos, está en una cantidad variable en función de los tratamientos de deshidratación y secado que haya recibido la materia prima.

En concreto, el lodo digerido anaerómicamente y procedente de un tratamiento de secado térmico suele estar formado por humedad (5-10%), materia inorgánica (30-50%), proteínas (10-21 %), grasas (2-17 %) y carbohidratos (15-30 %) [33].

La cantidad de lodos EDAR generados en España ascendió hasta 1.064.972 toneladas en base seca (en el año 2006) [34], por lo que es importante gestionar este gran volumen de residuos de la mejor forma posible. Esta cantidad se ha ido incrementando en los últimos años. Este aumento es debido en parte a la aplicación de la Directiva 91/271/CEE, impuesta por la Unión Europea en 1991, que establece la obligación de depurar las aguas mediante una estación depuradora de aguas residuales a todos los núcleos urbanos de más de 2.000 habitantes que viertan sus aguas en un cauce fluvial y a los de 10.000 habitantes que lo hagan en el mar.

El II Plan Nacional de Residuos (II PNIR), establece diversas alternativas para gestionar los lodos, pero todavía no se ha obtenido una solución completa al problema puesto que todas ellas presentan inconvenientes. La principal fuente de gestión de lodos EDAR ha sido históricamente su uso como fertilizante, ya que los lodos contienen diversos elementos como nitrógeno, fósforo o calcio que tienen un alto valor agronómico como nutrientes. Sin embargo, también contienen metales pesados, como el plomo o el cadmio, que son contaminantes para el medio ambiente. Este problema impide que todos los lodos EDAR puedan ser utilizados con este fin y es la razón por la que en los últimos tiempos se han endurecido las políticas de aplicación de lodos en agricultura [34].

Según se establece en el Decreto 193/1998, las concentraciones máximas de metales pesados que pueden estar presentes en los lodos que van a ser utilizados en la agricultura son las que se muestran en la tabla 23:

Tabla 23. Valores límite de concentración de metales pesados en lodos destinados a uso agrario.

Valor límite (mg/ kg de materia seca)		
Parámetros	Suelo con pH < 7	Suelo con pH > 7
Cadmio	20	40
Cobre	1000	1750
Níquel	300	400
Plomo	750	1200
Zinc	2500	4000
Mercurio	16	25
Cromo	1000	1500

Hasta hace unos años, los lodos que no podían ser aprovechados como fertilizantes, eran o incinerados o depositados en vertederos. Sin embargo, desde la aparición de la Directiva 98/15/CEE (que complementaba a la Directiva 91/271/CEE publicada en 1991) en la que se establecía que las vías de evacuación de los lodos de EDAR debían minimizar los efectos nocivos sobre el medio ambiente, se prohibió el vertido al mar de estos residuos y se obligó a reducir en la medida de lo posible el depósito en vertederos de los mismos.

Por estas razones, hoy en día sólo el 8 % de estos sólidos se incineran y el 4 % es depositado en vertedero [34].

Es por eso que en los últimos años ha surgido la necesidad de encontrar nuevas técnicas alternativas, como la valorización energética, ya que tanto su utilización en agricultura como la incineración o el depósito en vertedero pueden acarrear problemas medioambientales y sociales.

Esta es la razón por la que, siempre según datos del PNIR, las autoridades pretenden que en el año 2015 el 18 % de los fangos totales sean gestionados mediante procesos de valorización, mientras que sólo el 3 % de los lodos podrán ser incinerados sin recuperación de energía y como máximo el 12% depositados en vertederos.

Así, se están estudiando diversos procesos alternativos de valorización entre los que se encuentra la gasificación, un proceso termoquímico aplicado al lodo realizado con defecto de oxígeno, y la pirólisis, un proceso termoquímico aplicado al lodo realizado en ausencia de oxígeno. Estas técnicas se están aplicando tanto a biomasa lignocelulósica, es decir, de origen vegetal, como a biomasa no lignocelulósica. Sin embargo, la mayor parte de la bibliografía se centra en la biomasa lignocelulósica [35].

I.2 PIRÓLISIS COMO TRATAMIENTO ALTERNATIVO PARA LOS LODOS EDAR

La pirólisis es una descomposición térmica realizada en atmósfera inerte (en ausencia de oxígeno) que da lugar, mediante reacciones múltiples bastante complejas, a 3 productos:

- Producto gaseoso: Está formado por gases no condensables. Los más abundantes son H₂, CO, CO₂, CH₄, hidrocarburos ligeros y H₂S. Si su poder calorífico es suficientemente alto, se puede utilizar como combustible.
- Producto líquido o líquido de pirólisis: Está formado por agua y productos orgánicos de muy diversa naturaleza. Después de realizarle tratamientos adecuados, puede utilizarse directamente en calderas, motores o turbinas como combustible. También es posible extraer productos valiosos (fenoles y grupos carbonilo y carboxilo principalmente) que pueden ser útiles para la industria química.
- Producto sólido o char: Es el residuo carbonoso que se obtiene después de la reacción. Se puede utilizar para producir carbón activo y también puede depositarse en suelos ya que facilita la captura de carbono, favoreciendo y mejorando los ciclos de nutrientes, la fertilidad del suelo y el rendimiento de algunos cultivos.

Las propiedades físico-químicas de los diferentes productos variarán en función de las condiciones de operación que se elijan para realizar la pirólisis. Las condiciones más influyentes en esta reacción son la temperatura a la que se realiza el proceso, la velocidad de calentamiento del material, la presión, el diámetro de partícula de la materia prima, el tiempo de residencia del sólido y el tiempo de residencia de los vapores en el interior del reactor.

I.2.1 Tipos de pirólisis

Como se acaba de explicar, las condiciones de operación pueden modificar las características de los productos de la reacción.

Así, según las condiciones de operación elegidas, se puede diferenciar entre pirólisis rápida, convencional y lenta. Las características de cada una son las siguientes:

Pirólisis lenta, también denominada carbonización: Se realiza con tiempos de residencia de los sólidos en el reactor elevados (mayores de 15 minutos, aunque pueden llegar a ser días), y con temperaturas bajas (comparadas con las utilizadas en otros tipos de pirólisis), unos 400 °C. Con este tipo de reacción se intenta maximizar el rendimiento a *char*.

Pirólisis convencional: Tiene lugar a temperaturas moderadas (entre 500 y 600 °C), con velocidades de calentamiento pequeñas (inferiores a 25 °C/min) y con tiempos de residencia del sólido que varían entre 5 y 30 minutos.

Pirólisis rápida: Las principales premisas de esta pirólisis son una elevada velocidad de calentamiento del sólido (en torno a 1000 °C/min) y un tiempo de residencia de los vapores en el reactor inferior a 2 segundos. Para conseguir las rápidas velocidades de calentamiento del material, se utilizan reactores que permitan velocidades de calentamiento rápidas, como los de lecho fluidizado, y diámetros de partícula del lodo alimentado pequeños. La temperatura de

reacción debe estar entre los 450 y los 550 °C, ya que de esta forma se maximiza el rendimiento al producto líquido.

I.2.2 Pirólisis rápida

Desde hace algunos años, se está investigando esta técnica, ya que permite obtener un líquido que puede tener diversas aplicaciones, entre las que destacan su uso como combustible o como fuente de obtención de compuestos útiles para usos industriales posteriores.

Las características del reactor es el parámetro más importante para poder conseguir una pirólisis rápida, ya que de ellas dependen algunos factores como el tiempo de residencia de los sólidos y de los vapores, la velocidad de calentamiento y el control de la temperatura.

Así , existen varias tecnologías que permiten llevar a cabo este tipo de pirólisis:

Reactor con transferencia de calor por convección y conducción: Son los reactores más comunes y dentro de esta categoría se pueden incluir los reactores de lecho fluidizado, de lecho fluidizado circulante y de lecho escupido, *spouted bed*. En este tipo de reactores, la principal característica es que debe introducirse un caudal apreciable de gas, para conseguir que el sólido depositado en el lecho del reactor actúe como un fluido, mejorándose de esta forma algunas propiedades como la transferencia de calor o la homogeneidad térmica en el interior del reactor. Sin embargo, para poder conseguir estas ventajas, se necesita que el tamaño de partícula del sólido sea inferior a 2 ó 3 mm, para promover que la transferencia de calor se produzca rápidamente tanto por convección como por conducción. Se pueden llegar a obtener rendimientos del líquido de pirólisis de hasta el 75-80 %.

Pirólisis ablativa: En este caso, la biomasa es presionada al mismo tiempo que se mueve rápidamente sobre una superficie a alta temperatura, fundiéndose y desprendiendo un fino hilo de líquido que es evaporado. Tiene la desventaja de que la transferencia de calor está limitada por el tamaño del reactor, y que el tamaño de éste está limitado por su área superficial. Además, en algunos diseños existen partes del reactor que están a alta temperatura y deben estar en movimiento, razones que provocan dificultades operacionales y de escalado. Como en la pirólisis en lecho fluidizado, se pueden alcanzar conversiones a líquido del 75 u 80%.

Pirólisis a vacío: Esta pirólisis tiene lugar en un reactor de lecho móvil y la reacción tiene lugar cuando el reactivo se pone en contacto con una superficie caliente. En este caso, la transferencia de calor es más lenta, aunque este hecho se compensa con la rápida eliminación de los productos del medio de reacción. La desventaja de este equipo es que el proceso es más caro porque debe realizarse a presiones muy bajas. Además, se consiguen menores rendimientos a líquido, de entre el 60 y el 65%.

I.2.3 Propiedades y aplicaciones de la pirólisis rápida

Variando las condiciones de operación en las que se realiza la reacción se puede intentar maximizar un producto u otro.

Así, en ocasiones se orienta la reacción hacia el producto sólido porque éste puede llegar a ser utilizado como un precursor de carbón activo o como un futuro adsorbente [8]. Además, este sólido puede ser utilizado también como reactivo en futuras reacciones de gasificación y combustión [16].

Cuando se orienta hacia el producto gaseoso, la reacción se debe realizar a altas temperaturas, alrededor de 1000 °C, y la materia prima suele tener un alto contenido en agua para que ésta pueda actuar como un agente gasificante[8]. Sin embargo no es habitual que una pirólisis esté orientada hacia la maximización del producto gaseoso, ya que las condiciones son más favorables si la reacción realizada es una gasificación.

La pirólisis orientada a la obtención del producto líquido es la más común, ya que este producto es el que tiene aplicaciones más interesantes. Así, las aplicaciones del líquido de pirólisis son varias: es posible obtener productos de alto valor añadido a partir de ese líquido (derivados de fenoles principalmente) [16], puede utilizarse como reactivo para la obtención de gas de síntesis y también puede ser utilizado como combustible. Si se decide utilizar este líquido como combustible, puede introducirse directamente en calderas o bien enriquecerse y mezclarse con otros combustibles fósiles para ser utilizado en vehículos de transporte [35], ya que suele tener algunas características desfavorables para este uso. Por ejemplo, tiene una alta corrosividad, una difícil ignición debido a su bajo poder calorífico y a su alto contenido en agua, una elevada inestabilidad y una marcada tendencia a formar oligómeros.

El líquido de pirólisis de biomasa lignocelulósica es homogéneo cuando se obtiene a partir de madera blanca, es decir, sin corteza ni hojas, y siempre que su humedad sea menor del 30 % en masa. Si la materia prima son residuos forestales, los cuales suelen contener una alta proporción de corteza y hojas, el líquido obtenido tiene además una fase minoritaria superior donde se concentran los compuestos más apolares y energéticos del lodo. A continuación, se muestra en la tabla 24 el valor de las principales propiedades físico-químicas del líquido de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica [7].

Tabla 24. Características del líquido de pirólisis de biomasa lignocelulósica.

Biomasa lignocelulósica	
Análisis elemental (% en masa)	
C	55-58
H	5,5-7
N	35-40
O	0-0,2
Análisis inmediato	
Cenizas (% en masa)	0-0,2
Humedad (% en masa)	15-30
Poder calorífico superior (kJ/kg)	
16000-19000	
Contenido en sólidos (% en masa)	
1	
pH	
2,5	
Densidad específica	
1,2	

Debido a las diferencias entre los lodos y la biomasa lignocelulósica, el líquido de pirólisis de lodos de EDAR posee algunas propiedades características. Este líquido tiene un olor desagradable y es muy oscuro, con un color que puede variar según las condiciones de operación de marrón a verde. El líquido de pirólisis de lodo consta de una fase acuosa y, dependiendo de las condiciones de operación elegidas, de una o dos fases orgánicas. La fase acuosa, la más densa, contiene entre un 60 y un 70 % de agua que proviene tanto de la humedad contenida en el lodo, en torno al 6%, como del agua formada en las reacciones que tienen lugar durante la pirólisis. En la pirólisis de lodo no catalítica se obtienen dos fases orgánicas, la que se encuentra en la zona superior es denominada ligera, ya que tiene una apariencia menos viscosa que la otra fase orgánica. Además, tiene un poder calorífico bastante elevado, en torno a 40 MJ/kg, y un contenido en agua muy bajo, menor del 1 %. Sin embargo, el rendimiento másico sobre lodo alimentado que se obtiene a esta fase es tan sólo de alrededor del 2 %. La fase orgánica pesada, denominada así por su apariencia viscosa, es más abundante, con un rendimiento en masa del 30 % aproximadamente, contiene entre un 6 y un 12 % de agua y tiene un poder calorífico de 30 MJ/kg. En el caso del líquido proveniente de la pirólisis catalítica de lodo, se obtiene únicamente una fase orgánica de rendimiento muy similar a la suma de las dos fases orgánicas anteriores y de características en cuanto a poder calorífico, contenido en agua y viscosidad muy similares a las de la fase orgánica ligera de los experimentos no catalíticos.

I.2.4 Estado del arte de la pirólisis en diferentes atmósferas de reacción

La pirólisis es un proceso que, aunque todavía se está investigando y puede mejorarse en los próximos años, tiene ya actualmente algunas ventajas respecto a otras formas de gestión de lodos.

La ventaja de la pirólisis es principalmente que se consigue reducir drásticamente el volumen de los residuos, aprovechando además la energía que se genera en este tratamiento. Otra ventaja es que la pirólisis consigue concentrar los metales pesados en el *char*, provocando que la resistencia a la lixiviación sea mayor que en el caso de la incineración [8, 36].

Hasta el momento, la mayoría de experimentos de pirólisis rápida han sido realizados bajo atmósfera inerte, usando nitrógeno como agente fluidizante. En estas condiciones, los estudios realizados, incluido los del GPT, se han centrado en la aplicabilidad de los productos líquido y sólido de la pirólisis. Sin embargo, en esta reacción se obtiene también un producto gaseoso que, aunque está formado en una alta proporción por CO, H₂ e hidrocarburos ligeros, tiene un difícil aprovechamiento energético debido a la alta concentración del agente fluidizante, N₂, que provoca que el poder calorífico del gas sea bajo. Para que un gas pueda ser quemado y consecuentemente utilizado como combustible con la tecnología que existe hoy en día, debe tener un poder calorífico inferior de al menos 4000 KJ/ m³N, un valor que no se alcanza con las condiciones aquí expuestas.

Por ello, en este trabajo se va a sustituir el agente fluidizante inerte por un gas compuesto por los gases de salida de la reacción, simulando de esta forma una recirculación de los gases. Con este cambio se pretende conseguir que el poder calorífico del gas aumente, sobrepasando el límite para que pueda usarse como combustible. Con esta técnica además se conseguirían reducir los costes de operación derivados de la utilización de N₂ puro.

Por tanto, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto que este cambio en el agente fluidizante tiene en el gas producto para ver si se alcanza el poder calorífico inferior mínimo para que la tecnología existente pueda utilizarlo.

Según los escasos trabajos sobre el tema aparecidos en la bibliografía, estos gases pueden reaccionar también con la materia prima durante la pirólisis. Así, se estudiará también si en el líquido y/o el *char* obtenidos se ha producido algún cambio cualitativo o cuantitativo, ya que el líquido que se obtiene utilizando atmósfera inerte es muy oxigenado, lo que le confiere características indeseadas para su uso como combustible. El contenido en oxígeno de un líquido es muy importante debido a que los compuestos que contienen oxígeno son muy reactivos, por lo que es difícil conservar las propiedades iniciales de una mezcla con mucho oxígeno durante un tiempo prolongado. Además, si el líquido proviene de biomasa lignocelulósica, la presencia de oxígeno en el líquido provoca que la mezcla adquiera carácter ácido y, en consecuencia, tenga un alto poder de corrosión.

Hay que decir que muchas investigaciones que se comentan en este apartado han sido realizadas usando biomasa lignocelulósica como materia prima, y no lodo, que es biomasa no lignocelulósica. Sin embargo, se han utilizado estos experimentos ya que muchos resultados son extrapolables (efectos de atmósferas de reacción, experimentos a diferentes temperaturas,...) y desde el mejor conocimiento del autor de este trabajo existe muy poca bibliografía de pirólisis de lodos en atmósferas que no sean de N₂, encontrándose sólo el artículo publicado por Jindarom y cols. [21].

Elliott [4], Corma y cols.[37] y Mullen y cols.[20] entre otros autores han estudiado varias alternativas para tratar de reducir el contenido en oxígeno de los líquidos de pirólisis.

Las dos más estudiadas, posiblemente debido a sus similitudes con los procesos que se llevan a cabo en las refinerías de petróleo, son el craqueo catalítico y el hidrotratamiento [37]. La primera se basa en la utilización de un catalizador para conseguir orientar la reacción hacia la obtención de un líquido con un menor contenido de oxígeno, lo que sería beneficioso para sus utilidades posteriores [38]. Para conseguir este resultado, Mullen y cols. [20] utilizaron catalizadores ácidos, como zeolitas, que consiguen que se produzcan reacciones de tipo craqueo. El mecanismo general que siguen estas reacciones es la protonación de los grupos oxigenados para la posterior generación de carbocationes mediante deshidrogenación. Estas reacciones producen olefinas que se pueden aromatizar bajo las condiciones de reacción. La eliminación de oxígeno con este método provoca un déficit de hidrógeno, así como una reducción en el carbono que se transfiere a la fase líquida y una posible deposición de coque en el catalizador, con el peligro de desactivación que eso conlleva. La otra alternativa importante consiste en el hidrotratamiento, o en concreto, cuando se aplica para reducir el contenido en oxígeno, la hidrosesoxigenación. Los hidrotratamientos consisten en procesos llevados a cabo a presiones elevadas y en presencia de catalizadores y de hidrógeno. Suelen tener altos rendimientos de eliminación de heteroátomos pero tienen la desventaja de necesitar grandes cantidades de hidrógeno.

El líquido de pirólisis de lodo no sólo tiene oxígeno, sino que además contiene nitrógeno y azufre en cantidades elevadas. Estos dos heteroátomos también son perjudiciales para la aplicación posterior del líquido, ya que ambos son precursores de importantes contaminantes atmosféricos si el líquido se utiliza como combustible. Además, estos heteroátomos también dificultarían la co-alimentación del líquido de pirólisis junto con petróleo o sus fracciones en una refinería, ya que el contenido en estos dos heteroátomos del crudo que se alimenta a las refinerías es uno de los factores limitantes para los procesos llevados a cabo en las mismas. El crudo que se alimenta en las refinerías suele tener un contenido en nitrógeno menor del 1%, además su presencia dificulta procesos posteriores como la hidrosulfuración y por ello interesan contenidos en nitrógeno bajos [39]. Las dos fases orgánicas que se obtienen en el líquido de pirólisis de lodo tienen contenidos en nitrógeno mayores, sobre todo la fase orgánica pesada ya que suele contener aproximadamente un 8 ó 9% de nitrógeno. El contenido en azufre del crudo varía entre aproximadamente un 1 y un 7%, siendo más habituales y más caros los crudos con contenidos en azufre bajos debido a su más fácil y económico tratamiento [39]. En concreto, las fases orgánicas del líquido de pirólisis de lodo suelen rondar valores de contenido en azufre entre el 1 y el 2%. Por estas razones cualquier reducción que se consiguiera en los contenidos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre de las fases orgánicas de los líquidos de pirólisis mediante la aplicación de la nueva atmósfera de reacción favorecería su posible alimentación en las refinerías de petróleo.

Otra posibilidad para reducir el contenido de oxígeno, nitrógeno y azufre, que ha sido investigada por muy pocos autores, es la que se va a estudiar durante este proyecto y consiste, como se ha explicado, en la sustitución de la atmósfera inerte de N₂ por los gases producto de la propia reacción de pirólisis que están formados mayoritariamente por CO₂, CO y CH₄. De

esta forma, además de incrementar el poder calorífico del gas producto como se ha explicado anteriormente, la atmósfera podría interactuar con la materia prima durante la reacción originando cambios no sólo en el gas producto, sino también en el líquido y en el sólido.

Así, en la tabla 25 se presenta un resumen de los trabajos existentes sobre pirólisis en atmósferas diferentes a N_2 , tanto aquellos estudios que han utilizado un gas similar al obtenido de la reacción como aquellos que han estudiado el efecto por separado de algunos de los gases producidos o de mezclas entre ellos.

Tabla 25. Estudios realizados de pirólisis en atmósfera reactiva

Autor	Materia prima	Tipo de reactor	Tipo de atmósfera	Uso de Catalizador	Objetivo
Pilon y cols. (2013)	Biomasa lignocelulósica	Lecho fijo	N ₂ , CO ₂	No	Estudiar el efecto de una atmósfera de CO ₂ a bajas temperaturas en una pirólisis rápida
Mante y cols. (2012)	Biomasa lignocelulósica	Lecho fluidizado	CO/N ₂ , CO ₂ /N ₂ , CO/CO ₂ /N ₂ , H ₂ /N ₂	Sí	Estudiar el efecto de la utilización de diversas atmósferas de reacción en el rendimiento a líquido
Asomaning y cols. (2014)	Ácidos grasos	Lecho fijo calentado	N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	No	Estudiar la pirólisis de ácidos grasos bajo atmósferas reactivas
Lai y cols. (2012)	Biomasa no lignocelulósica	Termobalanza	N ₂ , CO ₂ , N ₂ /CO ₂	No	Comparar la pirólisis en atmósferas de CO ₂ y N ₂
Mullen y cols. (2013)	Biomasa lignocelulósica	Lecho fluidizado	N ₂ , gases recirculados	No	Estudiar el efecto de la recirculación del gas producto de pirólisis
Jindarom y cols. (2007)	Lodo EDAR	Termobalanza	CO ₂ , N ₂	No	Estudiar el efecto de la atmósfera de reacción en la cinética del proceso y en la cantidad y calidad de los productos obtenidos
Huiyan y cols. (2010)	Biomasa lignocelulósica	Lecho fluidizado	N ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , H ₂	No	Estudiar el efecto de la atmósfera de reacción en los rendimientos a los productos en general, y al producto líquido en particular.

Pilon y cols. [16] estudiaron la influencia de la temperatura y la atmósfera de reacción (N_2 o CO_2) sobre los productos de la pirólisis de biomasa lignocelulósica en un reactor de lecho fijo. Así, comprobaron que tanto el rendimiento a *char* como su contenido en volátiles disminuyen al aumentar la temperatura de la reacción. Para una misma temperatura, observaron que el rendimiento a *char* es mayor, que éste tiene un mayor contenido en volátiles y un poder calorífico más bajo y que el rendimiento a líquido es menor cuando se sustituye el N_2 por CO_2 como agente fluidizante.

Mante y cols. [17] realizaron una pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica y encontraron que al introducir una atmósfera de reacción distinta al N_2 aumenta el rendimiento a orgánicos, el poder calorífico de éstos y disminuye el rendimiento a *char*. Las diferentes atmósferas de reacción que se probaron fueron, además de la de N_2 , CO/N_2 , CO_2/N_2 , $CO/CO_2/N_2$ y H_2/N_2 , obteniéndose resultados más interesantes en una u otra atmósfera en función del tiempo de residencia de los gases en el reactor, ya que se hicieron experimentos con tiempos de residencia de 3 y de 6,5 segundos. Sin embargo, sí puede concluirse que las atmósferas probadas aumentaron la calidad del líquido producto de cara a su aplicación como combustible y provocaron una variación en los rendimientos a los diferentes productos.

Asomaning y cols. [18] investigaron la pirólisis de ácidos grasos en diferentes atmósferas de reacción, incluyendo CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 y C_3H_6 , y encontraron que sólo cuando utilizaron C_2H_4 y C_3H_6 obtuvieron un incremento en el rendimiento al producto líquido de la reacción respecto al experimento realizado en atmósfera de N_2 . En el resto de las atmósferas probadas no hubo cambios significativos en el producto líquido de la reacción.

Lai y cols. [19] estudiaron el efecto que tiene en el producto sólido la utilización de CO_2 como agente fluidizante en una pirólisis de residuos municipales realizada en termobalanza. De esta forma, pudieron concluir que a medida que el porcentaje de CO_2 aumenta en el gas utilizado como agente fluidizante, formado solamente por CO_2 y N_2 , el rendimiento a *char* disminuye, mientras que el porcentaje de cenizas que éste contiene aumenta. Este aumento en el porcentaje de cenizas cuando se utiliza CO_2 es debido, según estos autores, a que parte del *char* formado sufre una reacción de gasificación.

Mullen y cols. [20] investigaron la pirólisis de biomasa lignocelulósica en un reactor de lecho fluidizado utilizando una atmósfera formada por los gases producto de la reacción, simulando de esta forma una recirculación de estos gases. En estos experimentos, el rendimiento a la fase orgánica del líquido disminuyó, mientras que el rendimiento a la fase acuosa aumentó. Sin embargo, se consiguió reducir el contenido en oxígeno de esa fase orgánica, ya que partiendo de un ratio C/O de 2,1 en atmósfera inerte alcanzaron un valor de 9,1 para dicho ratio. Estos autores han realizado estos experimentos utilizando tres tipos distintos de biomasa lignocelulósica. Las menores diferencias entre las dos atmósferas de reacción han sido obtenidas cuando se ha utilizado una biomasa con un alto contenido en N y S. Los autores de este trabajo destacan que la reducción del contenido en oxígeno y la mejora de las propiedades que se consigue en estos líquidos mediante la recirculación del gas de pirólisis son

similares a las conseguidas mediante craqueo catalítico de los compuestos del líquido sobre zeolita.

Jindarom y cols. [21] analizaron la pirólisis de lodo procedente de depuradora en atmósfera de N_2 y de CO_2 en termobalanza. Analizaron la cinética en las dos atmósferas obteniendo un orden de reacción entre 1 y 1,5 en ambos casos. También se observó que al sustituir la atmósfera de N_2 por la de CO_2 el rendimiento a *char* disminuyó ligeramente mientras que aumentaron los del líquido y el gas. Por último, la atmósfera de CO_2 produjo una variación en las características del producto líquido, ya que con esta atmósfera se encontró un líquido con más compuestos oxigenados y menos alifáticos.

Por último, Huiyan y cols. [31] estudiaron diferentes atmósferas de reacción para la pirólisis rápida en un reactor de lecho fluidizado de biomasa lignocelulósica. Obtuvieron que en atmósfera tanto de CO_2 como de H_2 el líquido de pirólisis obtenido contenía menos compuestos oxigenados que cuando el experimento se realizó en atmósfera de N_2 , transformándose este oxígeno del líquido en CO_2 y H_2O respectivamente. Además, el poder calorífico del líquido obtenido fue superior en todas las atmósferas de reacción probadas respecto a la de N_2 , excepto en la de CH_4 .

De estos artículos se pueden extraer pocas conclusiones ya que los resultados obtenidos en las distintas publicaciones no coinciden en muchas ocasiones. Por ejemplo, Jindarom y cols, Lai y cols y Mante y cols obtuvieron un rendimiento a *char* más elevado al sustituir la atmósfera de N_2 por la de los gases de recirculación, mientras que Pilon y cols obtuvieron un comportamiento opuesto.

De lo encontrado en la bibliografía, sólo Jindarom y cols. [21] utilizaron lodo como materia prima. Sin embargo, este trabajo se realizó en termobalanza, centrándose el trabajo posterior en el estudio de la cinética del proceso. De esta forma, no se han encontrado datos en la bibliografía de experimentos con lodo EDAR realizados en un reactor de lecho fluidizado y orientados al análisis de los productos líquido y gaseoso.

ANEXO II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 MATERIALES

En este anexo se van a describir todos los materiales y equipos que se han utilizado durante la realización de los experimentos, así como los diferentes componentes por los que está formada la planta en la que se ha realizado este trabajo.

II.1.1 El reactivo; lodo de depuradora

Para realizar los distintos experimentos de pirólisis, se ha utilizado como reactivo lodo procedente de la planta de tratamiento de residuos de Butarque, situada en la provincia de Madrid.

En esta planta, las aguas se han depurado mediante un tratamiento de lodos activos. Los lodos obtenidos han sido estabilizados mediante digestión anaerobia y posteriormente secados térmicamente para reducir su humedad y estabilizarlos.

Una vez realizados estos tratamientos, las propiedades del lodo, que ya está listo para ser introducido al reactor, son las que se muestran en la tabla 26:

Tabla 26. Propiedades del lodo de EDAR utilizado en los distintos experimentos

Lodo de EDAR	
Análisis elemental (% en masa)	
C	29,5
H	4,7
N	5,3
S	1,3
O	20,2
Análisis inmediato (% en masa)	
Cenizas	39
Humedad	6,5
Volátiles	50,1
Carbono fijo	4,4
Poder calorífico superior (kJ/kg)	
12800	

II.1.2 El catalizador

El catalizador empleado para tratar los vapores de pirólisis, en el experimento catalítico, ha sido un óxido de aluminio, en concreto la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este catalizador ha sido suministrado por la empresa alemana Sasol.

Para emplear la alúmina como catalizador, antes es necesario activarla térmicamente. La alúmina activada es un sólido poroso y adsorbente que se produce al calentar los hidratos a una temperatura suficiente como para expulsar la mayor parte del agua combinada que contiene. Es importante no alcanzar una temperatura demasiado alta, para conseguir la máxima extensión posible de la superficie. Para la activación, se ha calentado en la mufla hasta 600 °C [15].

La composición exacta del catalizador que se ha utilizado se muestra en la tabla 27:

Tabla 27. Composición de la γ - Al_2O_3

Compuestos	% en masa
Al_2O_3	95,0 mín.
C	0,05 máx.
SiO_2	0,035 máx.
Fe_2O_3	0,025 máx.
Na_2O	0,005 máx.
TiO_2	0,27 máx.

II.1.3 La instalación

El esquema de la instalación experimental que se ha utilizado para realizar los experimentos es el que se muestra a continuación en la figura 11.

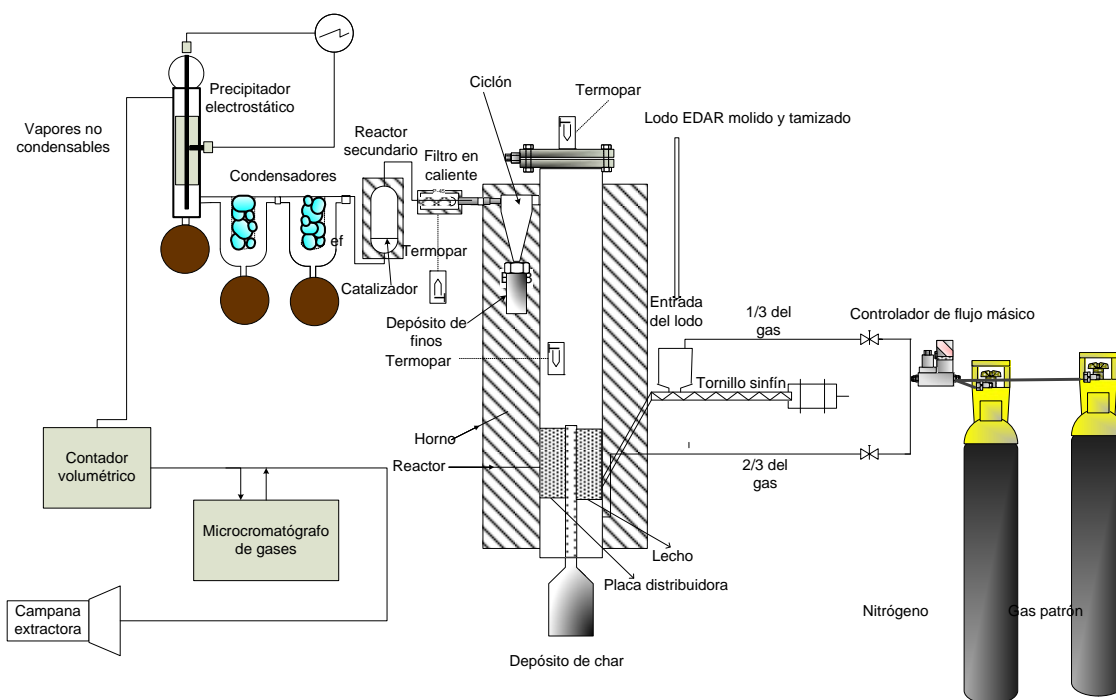


Figura 11. Esquema de la instalación utilizada durante los experimentos.

A continuación se va a explicar, de forma detallada, cada componente del montaje.

1.- Tolva de alimentación: Es un dispositivo que sirve para alimentar en continuo al reactor el material de partida. Para conseguir esta alimentación en continuo se utiliza un tornillo sinfín cuya frecuencia de giro puede ser regulada para obtener el caudal deseado de salida, es decir, el caudal deseado de sólido que pasará al reactor.

2.- Reactor de lecho fluidizado: Es el equipo en el que tiene lugar la reacción. Está construido con acero inoxidable refractario AISI 310. El lodo, procedente de la tolva, entra por un brazo en el reactor. Este brazo está recubierto por una camisa en la que se introduce aire comprimido. La función de esta camisa es evitar que el lodo se caliente y empiece a reaccionar antes de llegar al lecho del reactor. Dentro del reactor hay un tubo concéntrico cuya función es actuar de rebosadero para el *char* de manera que se mantenga una altura de lecho de aproximadamente 15 cm. El lecho está formado únicamente por el *char* que se genera en la propia reacción. Encima del lecho se encuentra el *freeboard*, un espacio en el que no hay lecho y por el que transcurren los gases generados en la reacción junto con el agente fluidizante. El gas que se alimenta al reactor tiene 2 entradas; 1/3 del total del gas se introduce por la tolva para facilitar la entrada del lodo en el reactor mientras que los 2/3 restantes se alimentan por la parte inferior del reactor. Así, atraviesan la placa distribuidora (que está justo debajo del lecho) antes de ponerse en contacto con el sólido. Estos sólidos caen por el tubo y son recogidos en un recipiente llamado "pote de *char*", fabricado con el mismo material que el reactor y conectado al reactor mediante 4 tornillos y una brida de 95 mm de diámetro. El reactor se calienta con tres resistencias independientes. La primera va desde la parte inferior del reactor hasta la mitad del lecho, la segunda cubre la parte superior del lecho y todo el *freeboard* y la tercera el ciclón. Estas resistencias se regulan con un sistema de control para conseguir que la temperatura de trabajo sea estable, ya que la reacción de pirólisis necesita un aporte continuo de energía. Para medir y controlar las temperaturas de cada una de estas zonas se utilizan termopares situados en el interior del lecho, en el interior del *freeboard* y en la superficie del ciclón.

A continuación, en la figura 12 se muestra un esquema del reactor con todas las medidas de sus componentes.

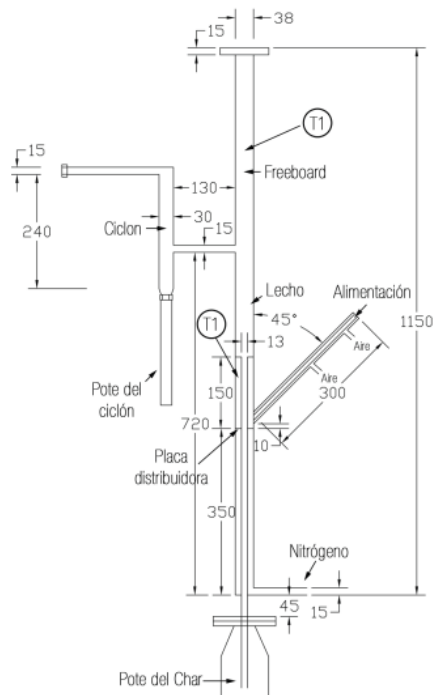


Figura 12. Esquema del reactor de lecho fluidizado.

3.- Reactor secundario: En los casos en los que se lleva a cabo el tratamiento catalítico de los vapores de pirólisis, se coloca a la salida del filtro en caliente el reactor secundario de lecho fijo que contiene la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Está hecho de acero inoxidable refractario AISI 310 (igual que el reactor y el depósito de *char*) y tiene 47 cm de altura y 5,4 cm de diámetro interno. En su interior tiene una placa distribuidora sobre la que se coloca la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Encima de la placa se coloca un trozo de lana de vidrio para impedir la salida del catalizador. Los gases entran al reactor de lecho fijo por la parte superior, atraviesan el lecho de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la placa distribuidora, y salen por la parte inferior, conectada al primero de los condensadores mediante una boquilla de vidrio. El reactor de lecho fijo se sitúa dentro de un horno que lo mantiene a 480 °C.

4.- Ciclón: Se sitúa a continuación del reactor. Es un contenedor cilíndrico o cónico por el que se hacen pasar los gases procedentes del reactor. De esta forma, se consiguen separar las partículas sólidas elutriadas, que son recogidas en el depósito de finos situado debajo del ciclón, y limpiar el gas antes de llegar al sistema de condensación.

5.- Filtro en caliente: Después del ciclón, y antes del sistema de condensación, se coloca el filtro en caliente. Este filtro consta de un cuerpo metálico en el que se introduce un cartucho de fibra de vidrio mediante el que consigue retener las partículas sólidas que no han podido eliminarse del gas en el ciclón por ser demasiado finas. El filtro está rodeado de una resistencia flexible que logra controlar la temperatura y mantenerla a 450 °C durante todo el experimento.

para evitar que condensen parte de los vapores que deben ser recogidos en el sistema de condensación.

6.- Sistema de condensación: Está constituido por dos condensadores y un precipitador electrostático, todos ellos conectados en serie. Los dos condensadores se mantienen refrigerados utilizando un baño de agua y hielo. Este baño debe cambiarse continuamente durante el experimento para evitar que aumente la temperatura de los condensadores. El precipitador está construido también de vidrio, tiene forma tubular y está conectado a una fuente de alimentación que genera una diferencia de potencial de hasta 15.000 V. Los vapores condensados se recogen en balones de vidrio colocados debajo de los tres equipos. En la mayoría de los casos, en el balón del primer condensador se recoge la mayor parte de la fase acuosa del líquido producto, mientras que en el segundo condensador y en el precipitador se recogen mayoritariamente compuestos orgánicos.

Después del precipitador se coloca un filtro de algodón, que sirve para evitar que pequeñas trazas de compuestos condensables que hayan pasado a través del sistema de condensación arrastradas por los gases lleguen al microcromatógrafo de gases, afectando de esta forma negativamente a su funcionamiento o incluso llegando a estropearlo.

7.- Medidor volumétrico de gases: Es un contador que mide el volumen de gases de salida de la reacción. Se coloca entre el sistema de condensación y el microcromatógrafo de gases.

8.- Microcromatógrafo de gases: Es un equipo que analiza en continuo la composición de los gases no condensables que llegan procedentes del sistema de condensación. En este caso, el microcromatógrafo utilizado es de la marca *Agilent, 3000A*. Tiene dos canales de análisis independientes con un inyector común, dos columnas capilares en paralelo, una tipo Plot U y otra tipo tamiz molecular y dos detectores de conductividad térmica, TCD. El helio es el gas portador que se utiliza para el canal con columna Plot U mientras que en canal con columna tipo tamiz el gas portador utilizado es el argón.

II.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se va a explicar el procedimiento seguido para la realización de los experimentos en la planta de lecho fluidizado y durante los análisis para la determinación de las propiedades de los diferentes productos.

II.2.1 Preparación del lodo

Antes de realizar el experimento y acondicionar la planta, se debe preparar el lodo. Esta preparación es necesaria porque el lodo debe introducirse al reactor con un tamaño de partícula determinado, para de esta forma conseguir unas condiciones de fluidización óptimas. El tamaño ideal para obtener una buena fluidización del lecho es el comprendido entre 250 y 500 μm , según estudios previos realizados por el GPT.

Para conseguir este tamaño de partícula, se le han realizado dos tratamientos al lodo. En primer lugar se ha utilizado un molino de bolas, con bolas de acero de tres tamaños (3, 2 y 0,9 cm de diámetro). El recipiente que contiene el lodo y las bolas de acero se hace girar en unos rodillos provocando la trituración del lodo. A continuación, se realiza el tamizado del lodo molido. Esta acción se ha realizado en una tamizadora electromagnética modelo *FT-200 M* utilizando tamices con distintos tamaños de luz para poder obtener el lodo del tamaño adecuado, que se almacena en envases cerrados para evitar que sus propiedades varíen hasta su utilización en la planta.

II.2.2 Procedimiento seguido en la realización de los experimentos

A continuación se va a detallar los pasos seguidos para la realización de un experimento.

a) Calibración de la tolva. Se ha realizado una recta de calibrado para conocer exactamente el caudal de lodo que se introduce al reactor. Para ello se han tomado medidas de caudal de lodo con diferentes frecuencias de giro del tornillo, que es el que impulsa el lodo dentro de la tolva. De esta forma se ha averiguado la frecuencia de giro a la que debe trabajar la tolva para obtener el caudal deseado en cada experimento.

b) Preparación del reactor de lecho fluidizado. En primer lugar deben pesarse todos los componentes del reactor en los que se va a retener parte del sólido producto de la reacción, para que por diferencia de pesada pueda calcularse la cantidad de sólidos recogidos tras la realización del experimento. A continuación, se introduce por la parte superior del reactor una cantidad de *char*, 35 gramos aproximadamente, con ayuda de un embudo y un tubo. Este *char* se deposita sobre la placa distribuidora, actuando de esta forma como lecho inicial. Una vez hecho esto, ya puede cerrarse la parte superior del reactor colocando una brida con cuatro tornillos. Después, se montan tanto el depósito de *char*, en la parte inferior del reactor, como el depósito de finos, que va conectado al ciclón. A continuación, se prepara el filtro de algodón a la salida del reactor. Para ello, debe meterse un cartucho de fibra de vidrio recortado a medida en el interior del filtro. Después se cierra y se sella esa unión con silicona resistente a alta temperatura. Una vez hecho esto, ya puede colocarse el filtro a la salida del reactor. En el

experimento catalítico, se coloca el reactor secundario de lecho fijo a continuación del filtro en caliente y antes del sistema de condensación. Por último, se conecta la tolva al reactor mediante una brida sujeta con cuatro tornillos. Es importante decir que en todas las uniones en las que es necesaria una brida, en el depósito de *char*, en la unión tolva reactor y en el sellado de la parte superior del reactor, debe colocarse entre el equipo y la brida una junta de grafito para conseguir que el sellado sea más hermético, previniendo la aparición de fugas en esas zonas.

c) Preparación del sistema de condensación. En primer lugar, se añade grasa de vacío a todas las uniones vidrio-vidrio para evitar posibles fugas. Después se pesan los condensadores y el precipitador con sus balones de vidrio correspondientes y las boquillas condensador-filtro de algodón y condensador2-precipitador para que una vez terminado el experimento pueda calcularse la cantidad de líquido que se ha recogido en cada equipo. Por último, se unen los dos condensadores y el precipitador y se ponen pinzas en las uniones para evitar fugas durante el experimento. En las dos primeras conexiones vidrio-vidrio que se encuentran tras el filtro en caliente se colocan pinzas de metal mientras que en las siguientes uniones en las que la temperatura que se espera alcanzar no es muy alta se colocan pinzas de plástico.

d) Otras tareas antes de comenzar el experimento. Se debe pesar el filtro de algodón que se sitúa después del sistema de condensación, porque en ese filtro también se pueden recoger trazas de los alquitranes que no han condensado previamente. Posteriormente se cierra el horno del reactor y se comprueba que no haya fugas en toda la instalación. Para realizar esta comprobación, se hace pasar un caudal de gas conocido por toda la instalación y utilizando un contador volumétrico se mide que el caudal de gas después de la instalación sea igual al que se ha introducido. Una vez se ha comprobado que no existen fugas, se pone lana de vidrio en las uniones metálicas en las que puede haber pérdidas de calor. Después de hacer todos estos pasos, ya puede empezar a calentarse el reactor (hasta 530 °C) y el filtro en caliente. En todos los experimentos, tanto los realizados con N₂ como agente fluidizante como también aquellos en los que se utiliza el gas que simula la composición del producto gaseoso de la pirólisis, se hace pasar N₂ por la instalación durante este calentamiento para evitar que el *char* utilizado como lecho pueda reaccionar. Además, mientras se calienta la planta se calibra el microcromatógrafo con un gas patrón de composición similar a la que se espera que tenga el gas de salida. También, antes de ponerlo todo en marcha hay que poner agua con hielo en los condensadores para que éstos puedan hacer su función y hay que conectar el flujo de aire comprimido para enfriar el brazo de entrada de lodo al reactor. Una vez alcanzada la temperatura deseada en el reactor y el filtro en caliente, ya puede comenzarse el experimento con la alimentación del sólido y la utilización de la atmósfera de reacción deseada.

e) Tareas a realizar durante el experimento. Nada más dar comienzo el experimento, se lanzan los análisis de gases a realizar con el microcromatógrafo. Mientras transcurre el experimento, lo único que se debe hacer es controlar que todo funciona correctamente. Para ello se toman datos cada dos minutos del volumen de gas a la salida de la instalación, de la temperatura del *freeboard*, de la temperatura del lecho fluidizado y de la sobrepresión existente tanto en el

reactor como en la tolva. Además, se cambia continuamente el baño de agua y hielo de los condensadores para conseguir que éstos se mantengan a baja temperatura.

f) Tareas a realizar para finalizar un experimento. Para dar por finalizado un experimento, se cierra la alimentación de lodo (se apaga la tolva), se apagan los controladores de temperatura del reactor y del filtro en caliente y se deja pasar un flujo de N_2 durante cinco minutos para arrastrar los gases que todavía quedan en el reactor.

g) Tareas a realizar después del experimento. En primer lugar, se desmonta el sistema de condensación. Para ello, se pesan los condensadores y el precipitador, se almacena el líquido producto contenido en los tres balones en un bote que se guarda en la nevera y por último se limpian los equipos con acetona y si es necesario poniéndolos en un baño de ultrasonidos. Después se desmonta el reactor. Así, se desmontan todos los depósitos donde se ha recogido el *char* producido en la reacción, se pesan y se limpian. Todos los sólidos se tiran excepto los recogidos en el depósito de *char*, que se guardan para ser analizados en el laboratorio. A continuación se abre y se quita la tapa de la parte superior del reactor, se descuelga el reactor de su soporte metálico y se le da la vuelta para vaciar su contenido. Este contenido, sólido, se recoge y se pesa.

II.2.3 Procedimiento seguido en la separación de fases en el producto líquido

Una vez se tiene todo el líquido en el mismo bote, deben separarse las fases para poder analizar cada parte del líquido por separado.

Para poder realizar esta separación, se pone la muestra en tubos de centrifuga y, a continuación, se centrifugan. La centrifugación se ha realizado durante 30 minutos en una *Heraeus Megafuge 16 Centrifuge*, a 4500 rpm (2038xg). Con esta acción, se consigue que en un mismo tubo las fases estén ya separadas. Después con un rotulador se marca hasta donde llega cada fase para saber que volumen de cada fase hay en la muestra. Haciendo cálculos, especificados en el *Anexo II.2.4*, y conociendo los volúmenes de cada fase, se hallan los porcentajes de cada fase en el producto líquido. Por último, con la ayuda de una pipeta se coge muestra de todas las fases para poder realizar los análisis correspondientes en el laboratorio. Esto debe realizarse con mucha delicadeza y además hay que intentar que la muestra recogida sea lo más pura posible, es decir, que no contenga trazas de otras fases.

II.2.4 Análisis a los productos obtenidos en la pirólisis

Después de realizar cada experimento, se han realizado trabajos de laboratorio para poder analizar y caracterizar todos los productos obtenidos. Estos análisis han sido realizados en el laboratorio del GPT.

A continuación se van a describir todos los análisis realizados a cada producto, así como los equipos utilizados durante este proceso.

En ocasiones, no se han podido analizar todas las propiedades de la fase orgánica ligera, ya que al ser ésta muy escasa, no ha habido muestra suficiente.

PRODUCTO SÓLIDO Y LODO UTILIZADO

Las propiedades del lodo se han calculadas del mismo modo que las del producto sólido, aunque del lodo se ha calculado solamente análisis inmediato y poder calorífico.

RENDIMIENTO

Es el cociente entre la cantidad de sólido recuperado en el lecho, en el depósito de char, en el ciclón y en el filtro en caliente, y la cantidad de lodo alimentado.

Matemáticamente, la fórmula es la siguiente:

$$\eta = 100 * \frac{\Delta masa_{lecho} + \Delta masa_{depósito\ char} + \Delta masa_{ciclón} + \Delta masa_{filtro\ en\ caliente}}{masa_{lodo\ alimentado}}$$

donde:

- η_{char} : rendimiento másico a *char* sobre la cantidad de lodo alimentada (% en masa).
- $\Delta masa_{lecho}$: diferencia entre la masa de lecho antes y después del experimento (g).
- $\Delta masa_{depósito\ char}$: diferencia entre la masa del depósito de *char* antes y después del experimento (g).
- $\Delta masa_{ciclón}$: diferencia entre la masa del ciclón antes y después del experimento (g).
- $\Delta masa_{filtro\ en\ caliente}$: diferencia entre la masa del filtro en caliente antes y después del experimento (g).
- $masa_{lodo\ alimentado}$: masa de lodo alimentada al reactor, calculada como la diferencia entre la masa de lodo introducida en la tolva antes del experimento y la masa de lodo que queda en la tolva tras el experimento (g).

ANÁLISIS ELEMENTAL

Este análisis sirve para hallar el porcentaje en masa de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre que contiene una muestra. Por diferencia, también es posible calcular el porcentaje de oxígeno de la muestra. En este caso, los análisis se han realizado con un analizador elemental *LECO TruSpec Micro*, disponible en el laboratorio del GPT.

PODER CALORÍFICO SUPERIOR

La determinación del poder calorífico superior se realiza utilizando la bomba calorimétrica *IKA C 2000 Basic Calorimeter*. Este equipo sigue el siguiente procedimiento: se quema una muestra de peso conocido a volumen constante y se llevan a cabo mediciones hasta que el poder calorífico entre una medida y otra no difiera más de 150 J/g.

CONTENIDO EN CENIZAS

Se ha seguido la norma ISO-1171-1976, que especifica el método para la determinación de cenizas de combustibles sólidos. Ésta consiste en calentar la muestra en la mufla hasta 815 °C durante dos horas, para después calcular el contenido de cenizas mediante la diferencia de peso de la muestra.

La fórmula con la que se ha calculado el contenido en cenizas ha sido la que se muestra a continuación:

$$\text{Cenizas (\%)} = 100 * \frac{\Delta masa_{char}}{masa_{char,i}}$$

donde:

- $\Delta masa_{char}$: Diferencia de masa de la muestra antes y después de la calcinación en la mufla, lo que representa la cantidad de cenizas (g).
- $masa_{char,i}$: masa inicial de la muestra (g).

CONTENIDO EN VOLÁTILES

Para realizar esta determinación, se ha seguido la norma ISO-5623-1974, que consiste en introducir un crisol tapado con 1 gramo de muestra en su interior durante 7 minutos en la mufla 900 °C.

La fórmula con la que se ha calculado el contenido en volátiles ha sido la que se muestra a continuación:

$$\text{Volátiles (\%)} = 100 - 100 * \frac{\Delta masa_{char}}{masa_{char,i}}$$

donde:

- $\Delta masa_{char}$: Diferencia de masa de la muestra antes y después de la calcinación en la mufla, lo que representa la cantidad de no volátiles (g).
- $masa_{char,i}$: masa inicial de la muestra (g).

CONTENIDO EN CARBONO FIJO

El contenido en carbono fijo de una muestra se determina por diferencia, habiendo calculado previamente otros parámetros.

La ecuación que determina el carbono fijo es la siguiente:

$$\text{Carbono fijo (\%)} = 100 - \text{humedad (\%)} - \text{cenizas (\%)} - \text{volátiles (\%)}$$

PRODUCTO LÍQUIDO

El producto líquido ha sido separado en las distintas fases, y cada fase ha sido analizada por separado, aunque como se va a mostrar a continuación también se ha determinado el rendimiento al conjunto del líquido.

RENDIMIENTO

El rendimiento a líquido (al total de líquido) se ha calculado como el cociente entre la cantidad de líquido recogido en el sistema de condensación y la cantidad de lodo alimentado, tal y como se indica en la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{líquido}} = 100 * \frac{\Delta \text{masa}_{\text{condensador1}} + \Delta \text{masa}_{\text{condensador2}} + \Delta \text{masa}_{\text{precipitador}}}{\text{masa}_{\text{lodo alimentado}}}$$

donde:

- $\eta_{\text{líquido}}$: rendimiento másico a líquido sobre la cantidad de lodo alimentada (% en masa).
- $\Delta \text{masa}_{\text{condensador1}}$: diferencia entre la masa del condensador 1 antes y después del experimento, lo que representa la masa de líquido recogido en dicho condensador (g).
- $\Delta \text{masa}_{\text{condensador2}}$: diferencia entre la masa del condensador 2 antes y después del experimento, lo que representa la masa de líquido recogido en dicho condensador (g).
- $\Delta \text{masa}_{\text{precipitador}}$: diferencia entre la masa del precipitador electrostático antes y después del experimento, lo que representa la masa de líquido recogido en el precipitador (g).
- $\text{masa}_{\text{lodo alimentado}}$: masa de lodo alimentada en la pirólisis, calculada como la diferencia entre la masa de lodo introducida en la tolva antes del experimento y la masa de lodo que queda en la tolva tras el experimento (g).

RENDIMIENTO VOLUMÉTRICO A CADA FASE

Para calcular este rendimiento, en primer lugar se han separado las fases empleando una centrífuga modelo *Heraeus Megafuge 16* durante 30 minutos, trabajando en ese período a 4500 rpm (2038xg).

Una vez centrifugado el líquido, ya se ha podido cuantificar cada fase y calcular el rendimiento volumétrico mediante la siguiente fórmula:

$$\eta_{\text{volumétrico}} (\%) = 100 * \frac{\text{volumen}_{\text{fase } i}}{\text{volumen total}}$$

donde:

- $volumen_{fase\ i}$: Es el volumen de la fase i que se ha recogido después de hacer la centrifugación (mL).
- $volumen\ total$: Es el volumen total de líquido producto que se ha centrifugado (mL).

RENDIMIENTO MÁSCO A CADA FASE

Este rendimiento se define como el producto del rendimiento volumétrico de la fase, por su densidad, y todo ello multiplicado por el rendimiento másico del líquido. Este producto debe dividirse por 100 para que el rendimiento másico esté en porcentaje.

$$\eta_{m\acute{a}sico, fase\ i} (\%) = \frac{\eta_{l\acute{i}quido} * \frac{\eta_{volum\acute{e}trico, fase\ i} * \rho_{fase\ i}}{\sum_i \eta_{volum\acute{e}trico, fase\ i} * \rho_{fase\ i}}}{100}$$

donde:

- $\eta_{l\acute{i}quido}$: Es el rendimiento másico del líquido respecto al total de lodo alimentado (%).
- $\eta_{volum\acute{e}trico, fase\ i}$: Es el porcentaje de la fase i de líquido respecto al líquido total, medidos ambos en volumen (%).
- $\rho_{fase\ i}$: Densidad de la fase i (kg/dm³).

DENSIDAD

La densidad de la fase acuosa y de la fase orgánica pesada del líquido se ha medido con un densímetro modelo *Mettler Toledo Densito 30px* disponible en el laboratorio del GPT.

La cantidad de fase orgánica ligera obtenida en los experimentos no es suficiente para llenar completamente la celda del densímetro, por lo que en este caso la densidad se ha determinado con una microjeringa de 100 μ L, pesando un volumen de muestra conocido. Esta microjeringa también se ha utilizado para medir la densidad de la fase orgánica pesada cuando ésta ha sido demasiado viscosa para llenar la celda del densímetro.

HUMEDAD

Esta propiedad se ha determinado mediante el método de valoración *Karl-Fischer*, siguiendo la norma ISO-589-1981. El analizador utilizado es de la marca *Mettler Toledo*, modelo V20. Con una microjeringa se añade un volumen de muestra conocido, controlado por pesada antes y después de la adición. El equipo, conociendo la cantidad de muestra añadida, proporciona directamente el porcentaje en masa de agua en la muestra.

pH

Esta propiedad se ha determinado sólo en la fase acuosa del líquido producto, ya que por definición el pH sólo puede medirse en disoluciones acuosas. El pH-metro utilizado es un medidor *pH/ISE* modelo *Sension 4 (HaCH)*.

PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Este poder calorífico superior se ha determinado siguiendo el mismo procedimiento que para la determinación del poder calorífico superior del *char*. No se ha podido determinar en la fase acuosa ya que la muestra no se quema en la bomba calorimétrica debido a su elevado contenido en agua.

ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental de las diferentes fases del líquido se ha realizado en el mismo equipo que se ha realizado el análisis elemental del *char*, aunque utilizando un sólido adsorbente para la preparación de la muestra a analizar.

PRODUCTO GASEOSO

COMPOSICIÓN DEL GAS

La composición del gas de pirólisis se ha analizado durante el transcurso de los experimentos mediante cromatografía, con el analizador Micro-GC de la marca *Agilent* (modelo *3000 A*). Este equipo realiza un análisis de la composición del gas cada 2,67 minutos durante todo el tiempo de duración del experimento. Antes de procesar los datos, se ajustan los datos de calibración. Se corrige manualmente la posible desviación de la línea base del cromatograma para cada pico, se corrige el tiempo de retención y se introduce la concentración correspondiente para cada pico proporcionada en la propia botella de calibración y se guarda el cromatograma como blanco o patrón. Los compuestos que se cuantifican con este equipo son los siguientes: N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ y H₂S. Tras los experimentos se obtienen datos de porcentaje de cada uno de estos compuestos en el gas analizado a partir de los cromatogramas generados, que son procesados mediante el software *Agilent Cerity QA/QC*. Para hallar la cantidad de cada uno de ellos se utiliza el N₂ como estándar interno ya que se conoce el caudal de este compuesto que se está introduciendo.

PODER CALORÍFICO INFERIOR

Para el gas, se ha cuantificado el poder calorífico inferior, y se ha hecho de forma teórica, es decir, a partir de una fórmula obtenida de la bibliografía. La fórmula utilizada es la siguiente:

$$PCI_{gas} = \sum x_i PCI_i$$

donde:

- PCI_{gas} : poder calorífico inferior del gas producto ($\text{kJ}/\text{m}^3\text{N}$).
- x_i : fracción molar de cada compuesto que forma parte del gas producto.
- PCI_i : poder calorífico inferior de cada compuesto que forma parte del gas producto ($\text{kJ}/\text{m}^3\text{N}$).

RENDIMIENTO

El rendimiento se puede hallar de dos formas:

- Por diferencia, es decir, sabiendo los rendimientos a sólido y a líquido, realizar una resta para obtener el rendimiento al producto gaseoso.

$$\eta (\%) = 100 - \eta_{\text{líquido}} - \eta_{\text{sólido}}$$

- Por cromatografía. Puede realizarse haciendo calculando la cantidad de masa de gas que se ha formado sabiendo la composición media del gas obtenida en el cromatógrafo, el caudal medio de ese gas y la duración del experimento. Otra forma es introducir un caudal conocido de gas patrón, N_2 en nuestro caso, para poder calcular con las composiciones obtenidas en el cromatógrafo los caudales de todos los gases producto y, posteriormente, la masa formada de cada compuesto presente en el gas. En los dos casos, una vez hallada la masa de cada compuesto que forma el gas, se aplica la misma fórmula que en el caso del líquido y el sólido:

$$\eta (\%) = 100 * \frac{\sum \text{masa de gas producido}_i}{\text{masa de lodo alimentado}}$$

II.3 PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

Con el objetivo de estudiar la influencia de la atmósfera de reacción no inerte y del tamaño de partícula del lodo alimentado al reactor, se ha diseñado la siguiente planificación, que se muestra en la figura 13:

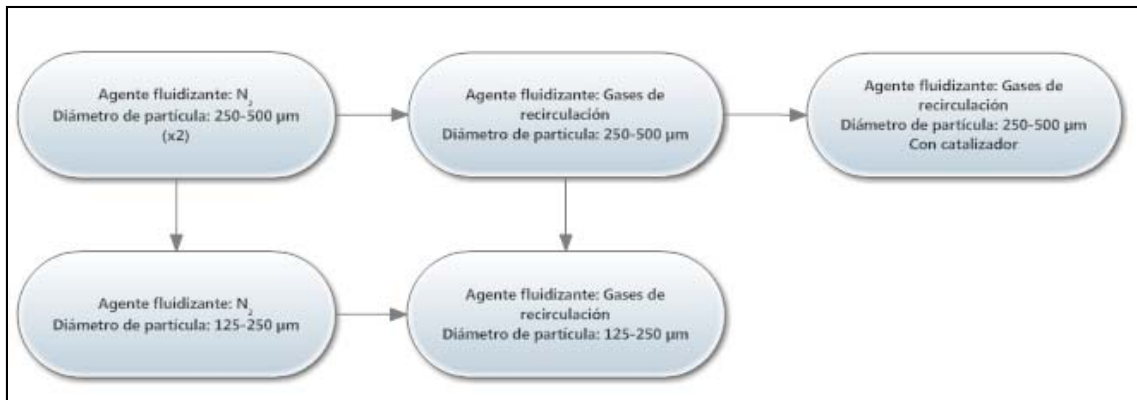


Figura 13. Esquema de la planificación experimental seguida a lo largo de este proyecto

En todos los experimentos de pirólisis realizados, las condiciones de operación que no han sido estudiadas en este trabajo se han mantenido constantes. Se han elegido en función de los trabajos realizados anteriormente en el GPT, donde ya habían sido estudiadas y optimizadas [15, 30]. De esta forma, las condiciones que se han fijado han sido las siguientes:

Los experimentos han sido realizados a 530 °C, ya que en estudios previos realizados por el GPT se ha comprobado que a esta temperatura se maximiza la obtención del producto líquido [8].

El caudal de agente fluidizante utilizado tiene que estar entre dos límites. Debe ser suficientemente alto para conseguir fluidizar el lecho, pero debe ser menor que el caudal que provoca un arrastramiento del lecho. Estos cálculos habían sido también realizados previamente en estudios del GTP [22]. En esos estudios el valor ideal obtenido ha sido de 5 lN/min aproximadamente, que se corresponde con una relación $u/u_{mf}=7,5$ aproximadamente utilizando el tamaño de partícula de lodo habitual 250-500 µm. Sin embargo, en los experimentos en los que se ha utilizado un tamaño de partícula más pequeño, 125-250 µm, se ha obtenido un $u/u_{mf}=23,1$ para el caudal de 5 lN/min. Este valor sigue siendo adecuado para fluidizar el lecho, ya que hasta que u/u_{mf} no es superior a 30 no se empieza a producir un arrastramiento del lecho.

El caudal de lodo alimentado ha sido aproximadamente 6 gramos/min. Este valor también se ha determinado como el ideal para esta planta para maximizar el rendimiento al producto líquido [8].

La temperatura escogida para el filtro en caliente ha sido 450 °C, ya que es una temperatura demasiado elevada como para que condensen los vapores y suficientemente pequeña como

para que no se produzcan reacciones de craqueo que hagan disminuir el rendimiento a líquido [8].

La cantidad de catalizador utilizado en el experimento catalítico se ha calculado fijando una velocidad espacial por hora en peso de $1,6 \text{ h}^{-1}$.

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{gas}}{m_{catalizador}} [\text{h}^{-1}]$$

donde:

- $WHSV$: velocidad espacial por hora en peso (h^{-1}).
- \dot{m}_{gas} : caudal másico de gases no condensables generados en la pirólisis (g/h).
- $m_{catalizador}$: masa de catalizador (g).

El valor de $WHSV$ empleado es tal que se consiguen los beneficios que aporta el catalizador a las propiedades del líquido de pirólisis con la menor cantidad de catalizador posible para lograrlo [24]. En el experimento de pirólisis catalítica se han empleado en torno a 100 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para mantener el valor de $WHSV$ fijado.

Sin embargo, han existido algunos problemas operacionales en la planta experimental que han provocado un mal control de la temperatura de pirólisis y del caudal de alimentación de sólidos en algunos de los experimentos realizados. Es por eso que estas condiciones han variado en los distintos experimentos realizados, y es posible que hayan afectado a las características de los productos.

A continuación, se describirán los experimentos realizados, explicando las condiciones experimentales utilizadas en cada caso.

En primer lugar, se ha realizado un experimento en el que se ha utilizado N_2 como agente fluidizante y con el lodo tamizado entre 250 y $500 \mu\text{m}$, el tamaño de partícula utilizado por el GPT en los experimentos realizados anteriormente. Este experimento ya se había realizado previamente en diversos estudios realizados por el GPT [8, 23], pero se ha repetido para comprobar el correcto funcionamiento de la planta.

El resultado del experimento no fue todo lo bueno que se podía esperar, ya que hubo problemas con el control de la temperatura del reactor. Por este motivo, la temperatura deseada no se alcanzó en ningún momento del experimento.

A continuación se realizó un segundo experimento en las mismas condiciones que el anterior, en el que se consiguió un control adecuado de la temperatura, alcanzándose $530 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la mayor parte del experimento.

Después, para poder estudiar el diámetro de partícula del lodo, se realizó un experimento con atmósfera de N_2 y con un lodo alimentado al reactor con un tamaño de partícula menor, concretamente entre 125 y $250 \mu\text{m}$.

En el siguiente experimento se sustituyó el N₂ como agente fluidizante por un gas patrón que simula la recirculación del gas producto. Todas las demás condiciones de operación se mantuvieron, incluido el diámetro de partícula del lodo alimentado pequeño, entre 125 y 250 μm, para así poder estudiar cómo influye esta nueva atmósfera de reacción en los productos.

A continuación, se realizó un experimento ya con el tamaño de partícula habitual, entre 250 y 500 μm, pero manteniendo la atmósfera que simula la recirculación.

Finalmente, en el último experimento se instaló un reactor secundario en el montaje para introducir un catalizador, manteniendo el gas que simula la recirculación como agente fluidizante y el tamaño de partícula habitual, 250 - 500 μm. Este experimento va a servir para ver cómo influye la presencia del catalizador en los productos y también para compararlo con un experimento realizado previamente por el GPT [23] en el que se introduce el catalizador pero no la atmósfera de recirculación. De esta forma se podrá comprobar si la atmósfera de reacción provoca algún cambio en los productos de la reacción cuando ésta es catalítica.

ANEXO 3. ANÁLISIS XPS

En todas las figuras que se van a representar a continuación, la línea roja representa la muestra de lodo, la amarilla la de *char* procedente de un experimento con N₂ y la rosa la de *char* procedente de un experimento en el que se ha simulado la recirculación.

III.1 CARBONO

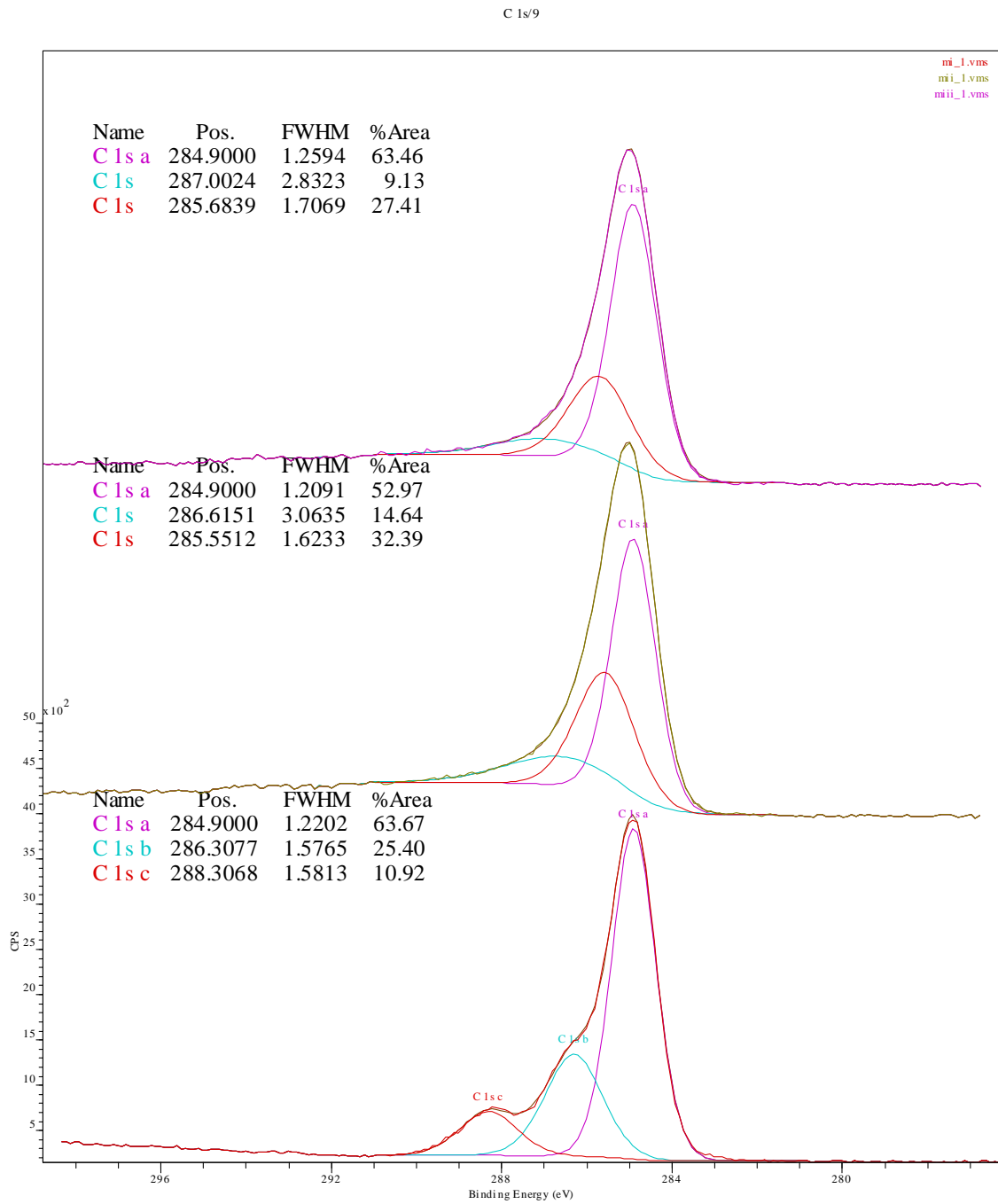


Figura 14. Análisis XPS del Carbono

III.2 NITRÓGENO

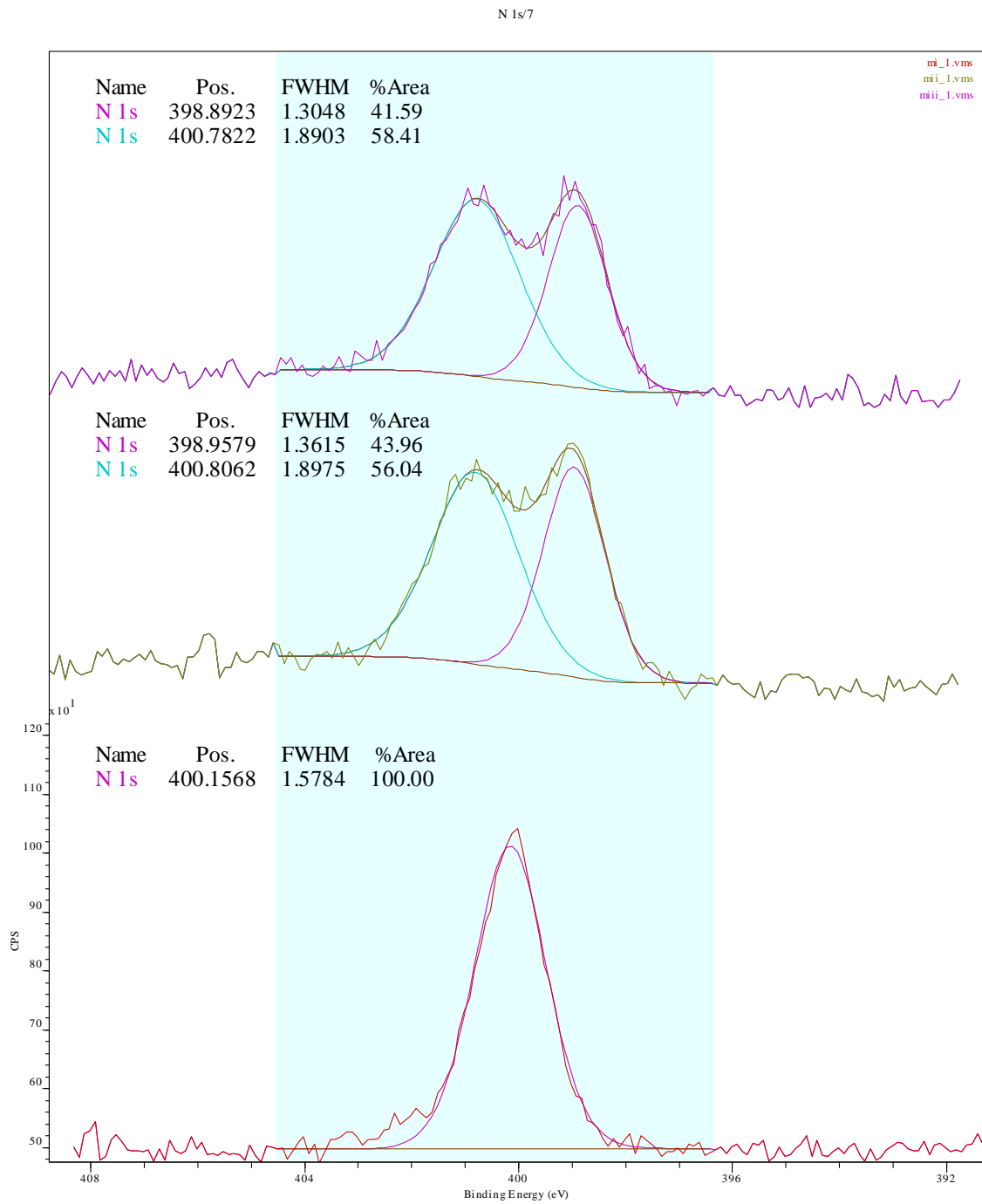


Figura 15. Análisis XPS del Nitrógeno

III.3 AZUFRE

S 2p/12

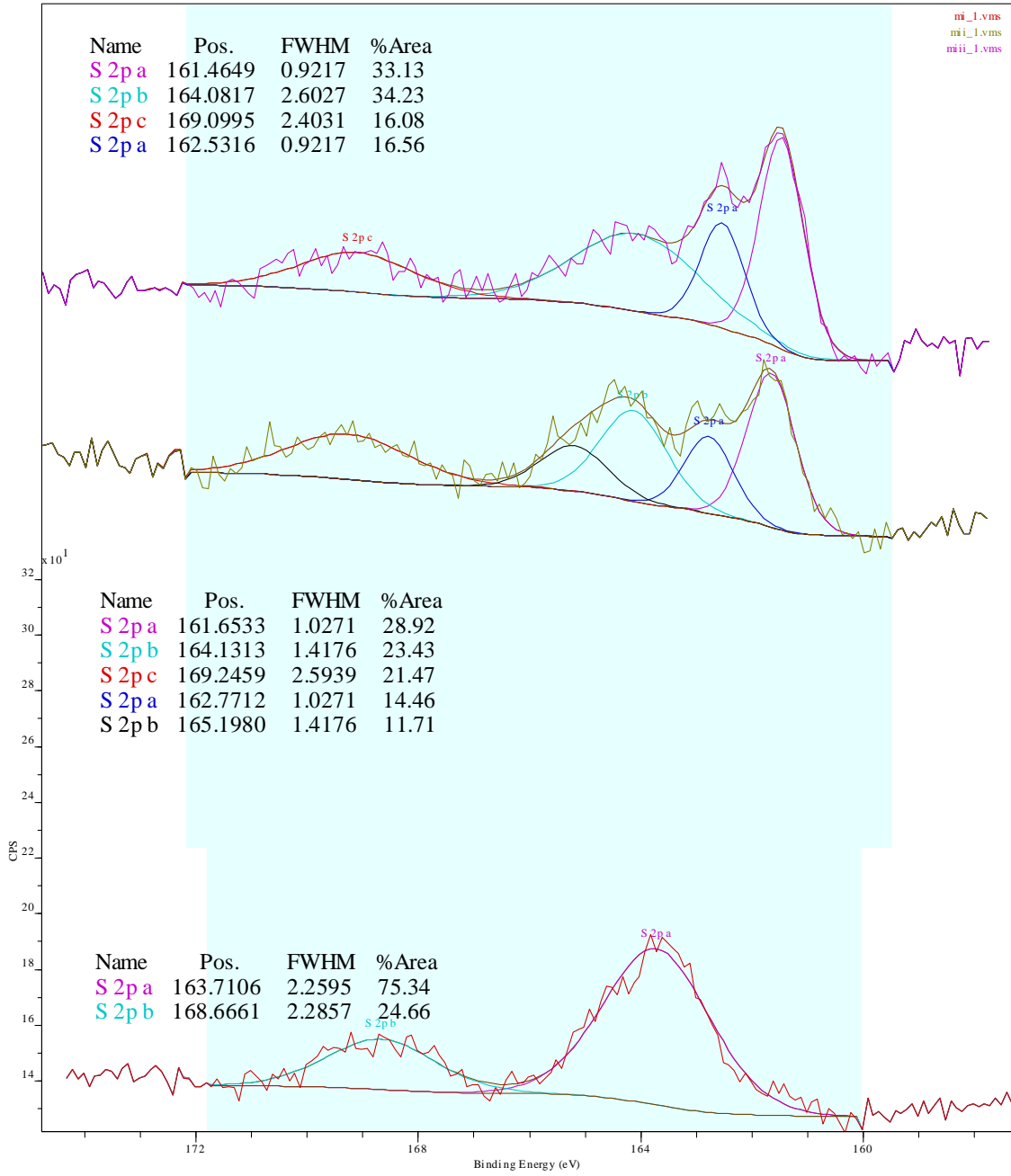


Figura 16. Análisis XPS del Azufre

III.4 ALUMINIO

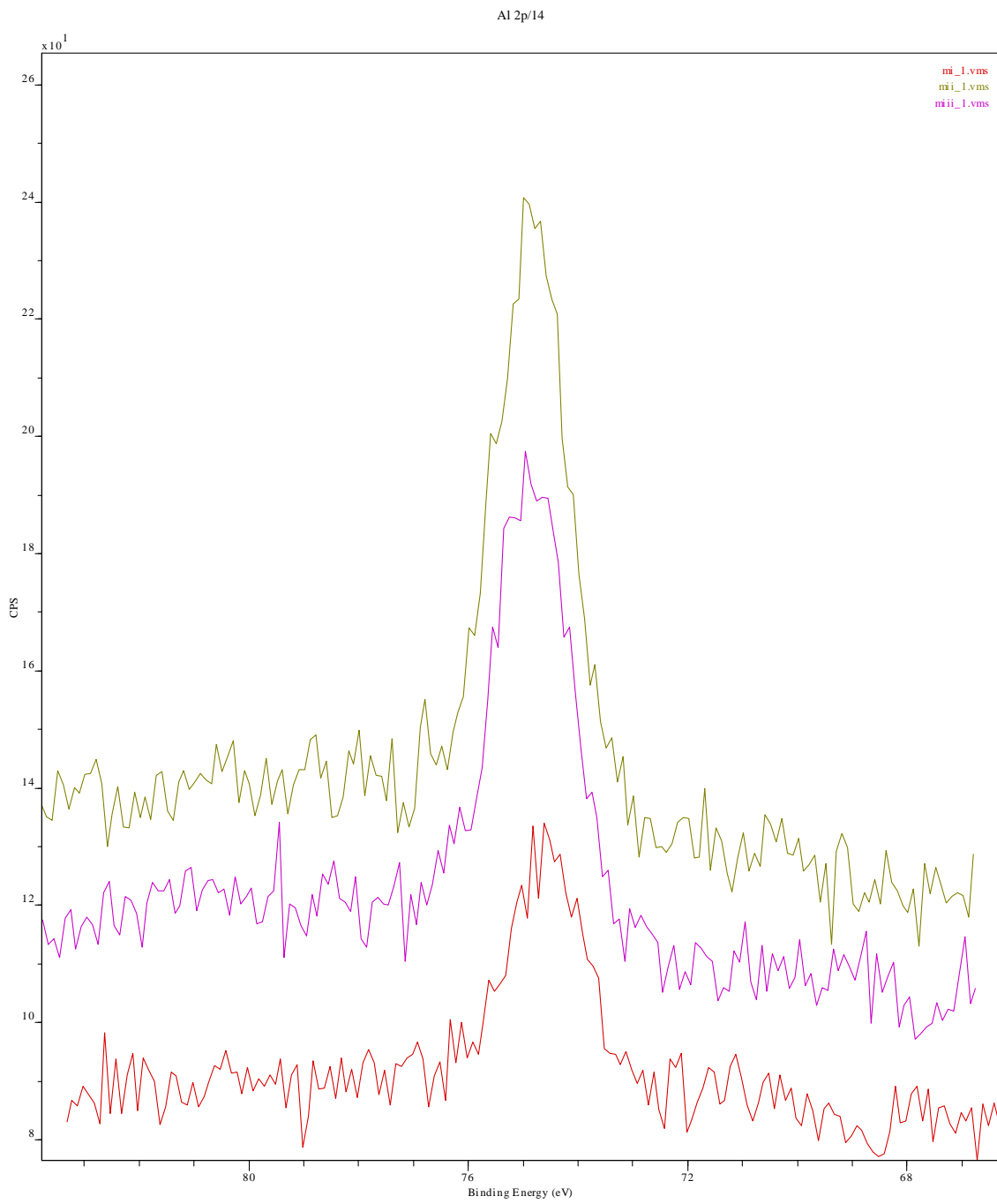


Figura 17. Análisis XPS del Aluminio

III.5 CALCIO

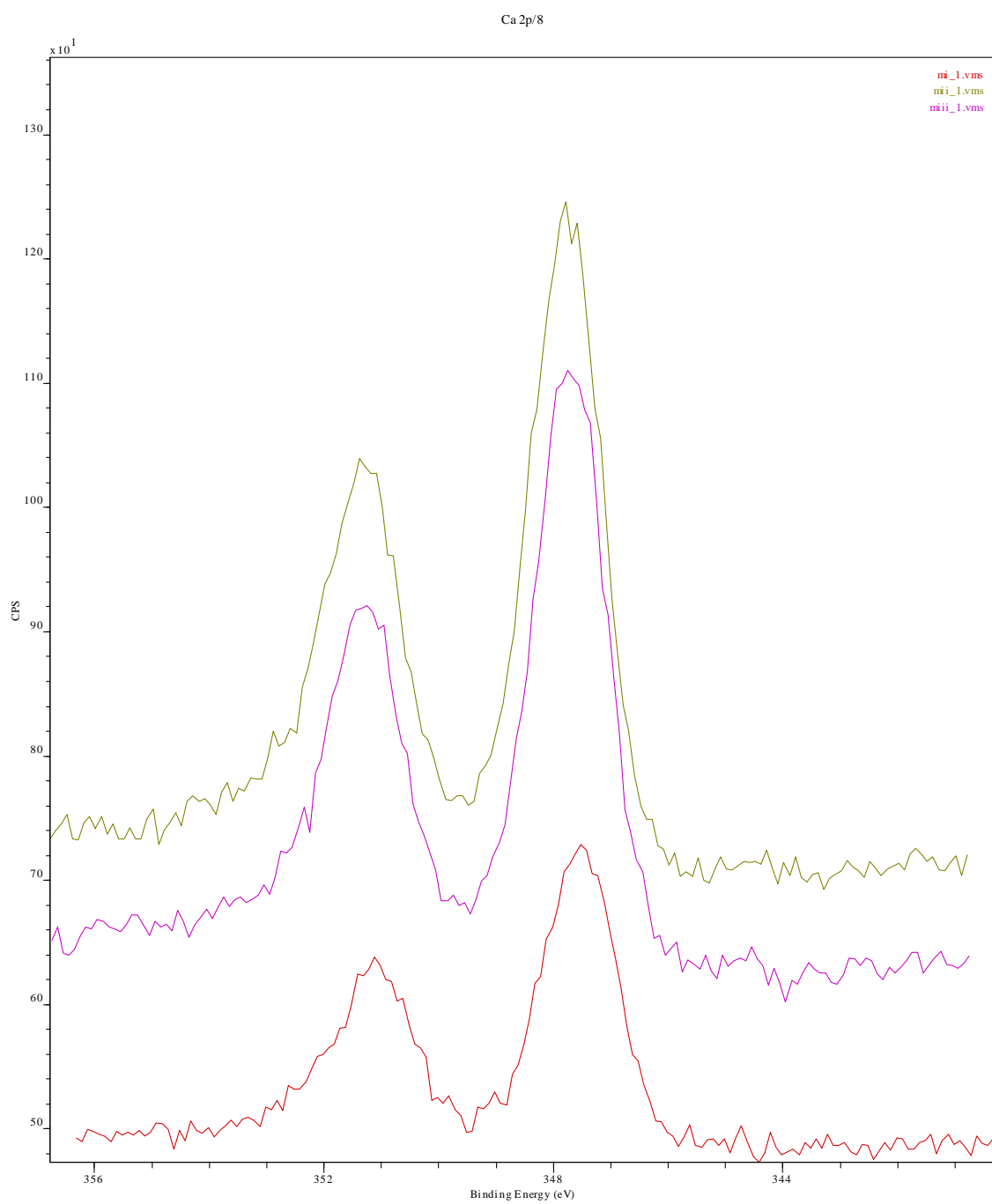


Figura 18. Análisis XPS del Calcio

III.6 HIERRO

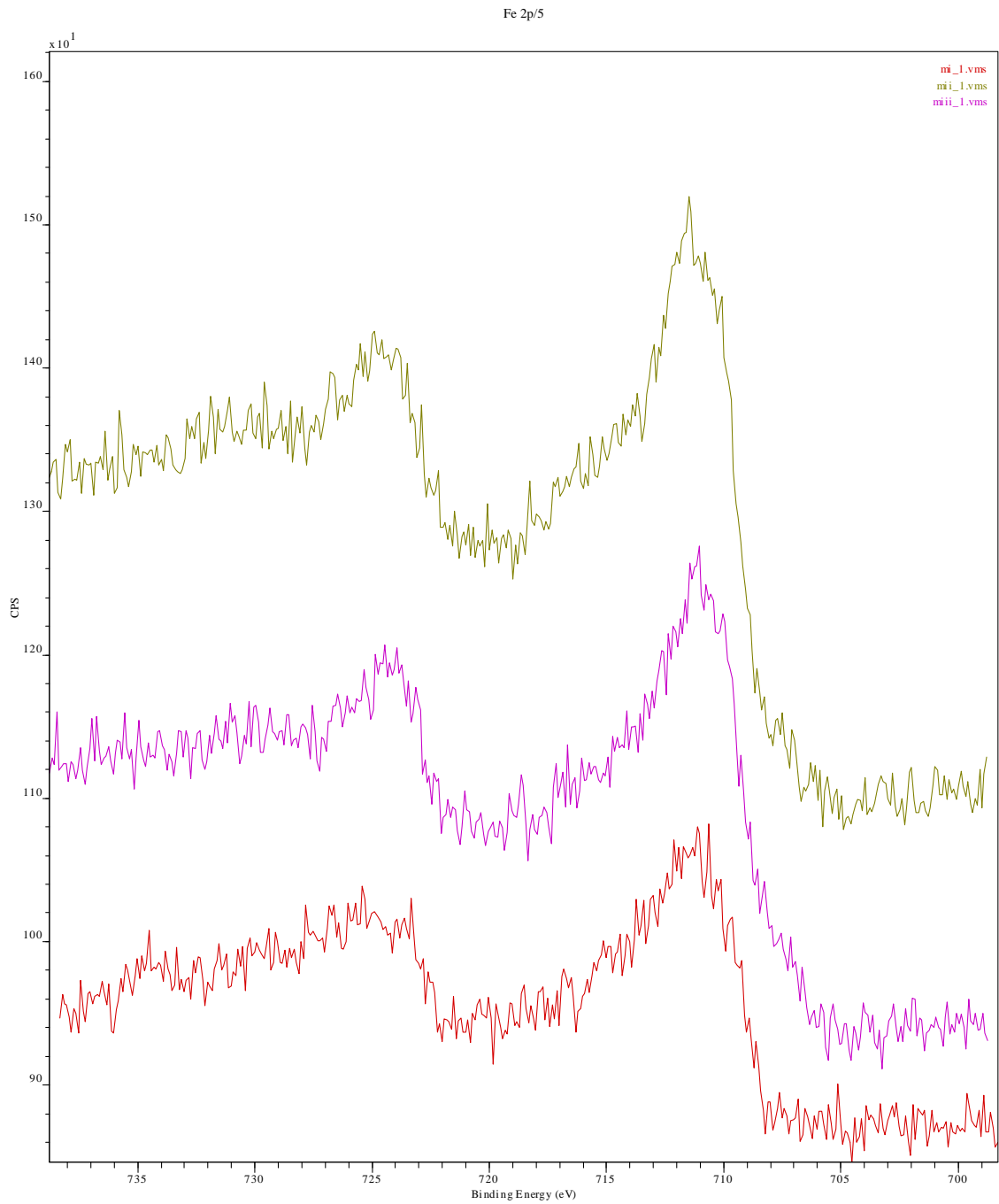


Figura 19. Análisis XPS del Hierro

III.7 FÓSFORO

P 2p/11

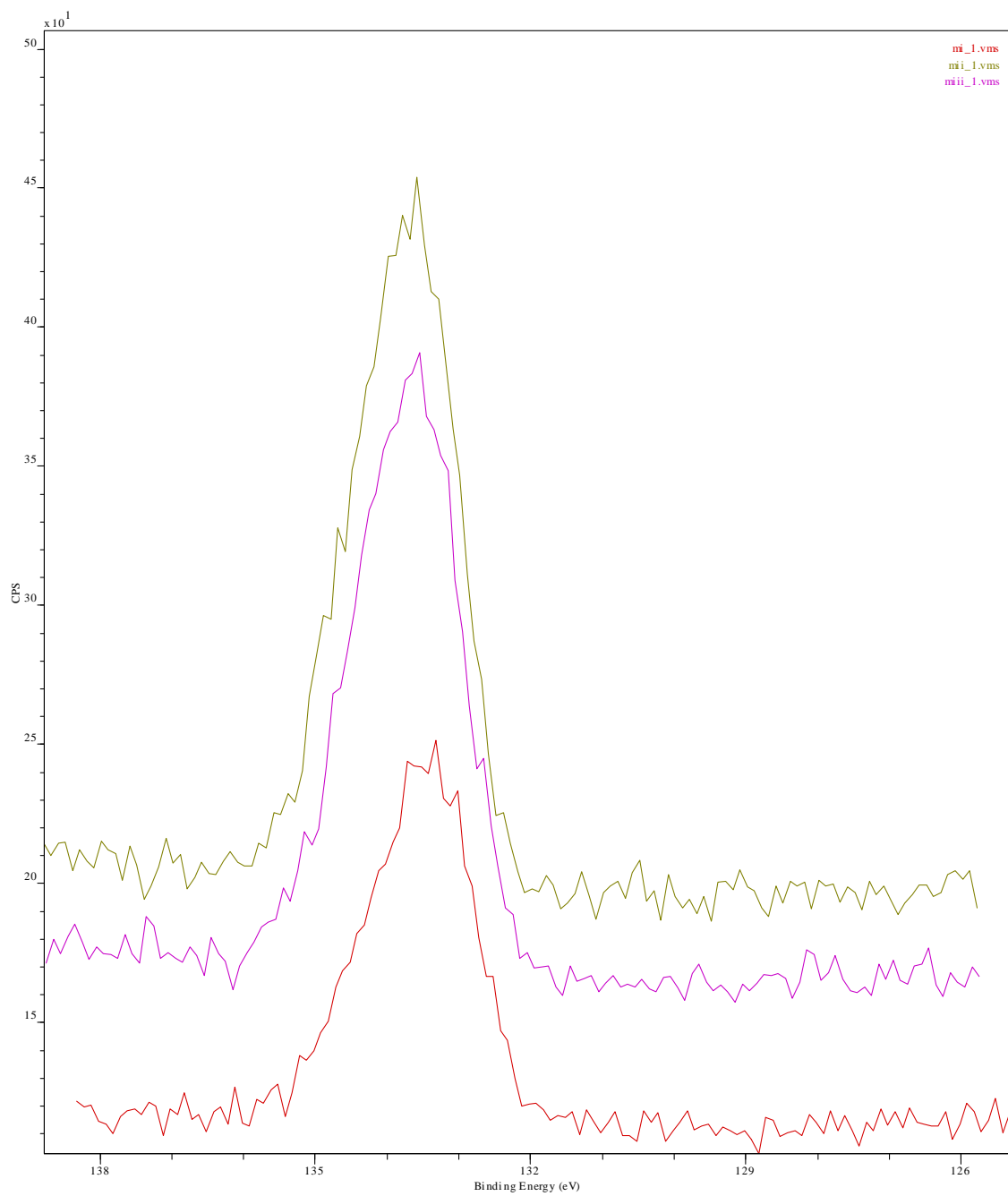


Figura 20. Análisis XPS del Fósforo

III.8 OXÍGENO

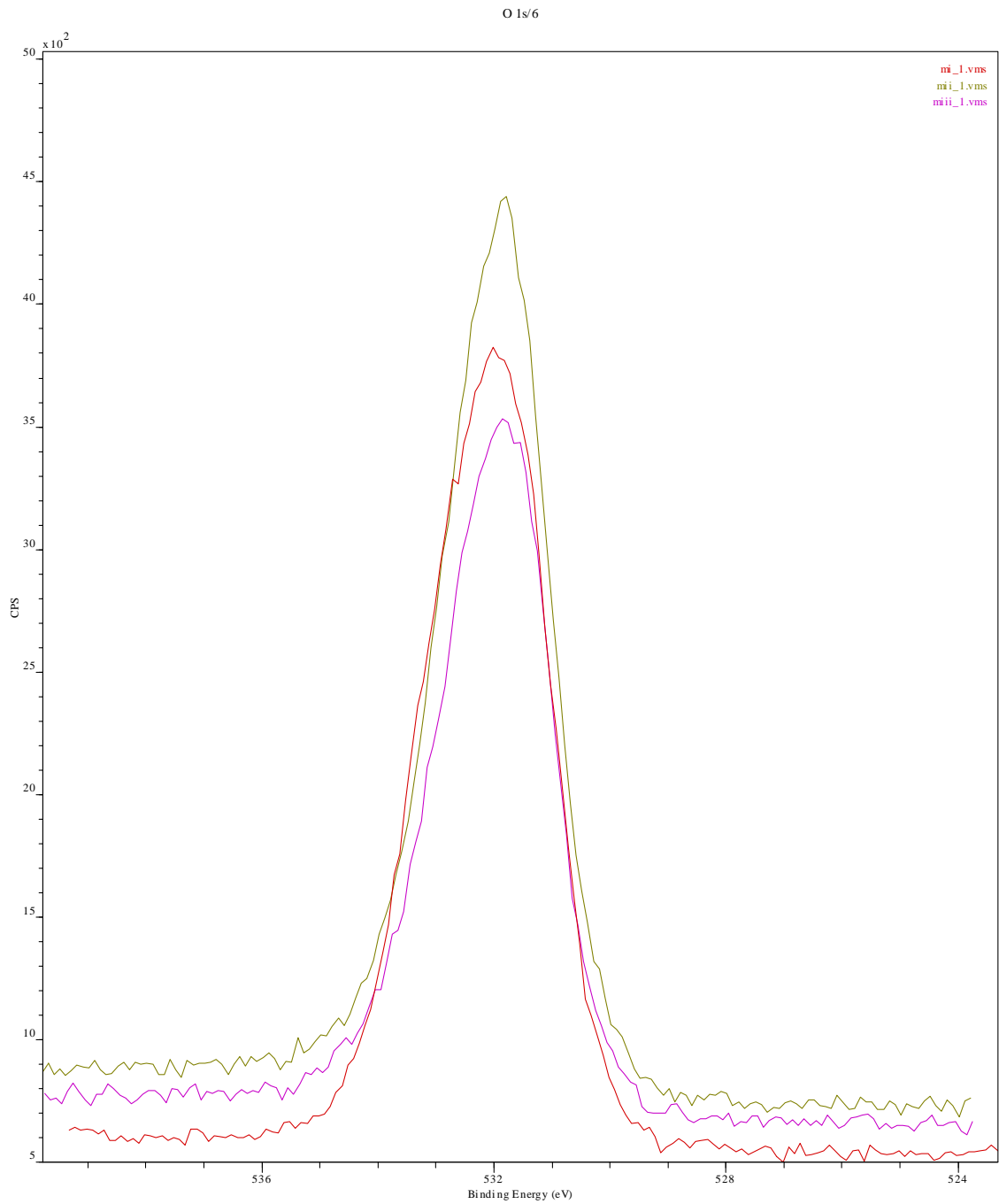


Figura 21. Análisis XPS del Oxígeno

III.9 SILICIO

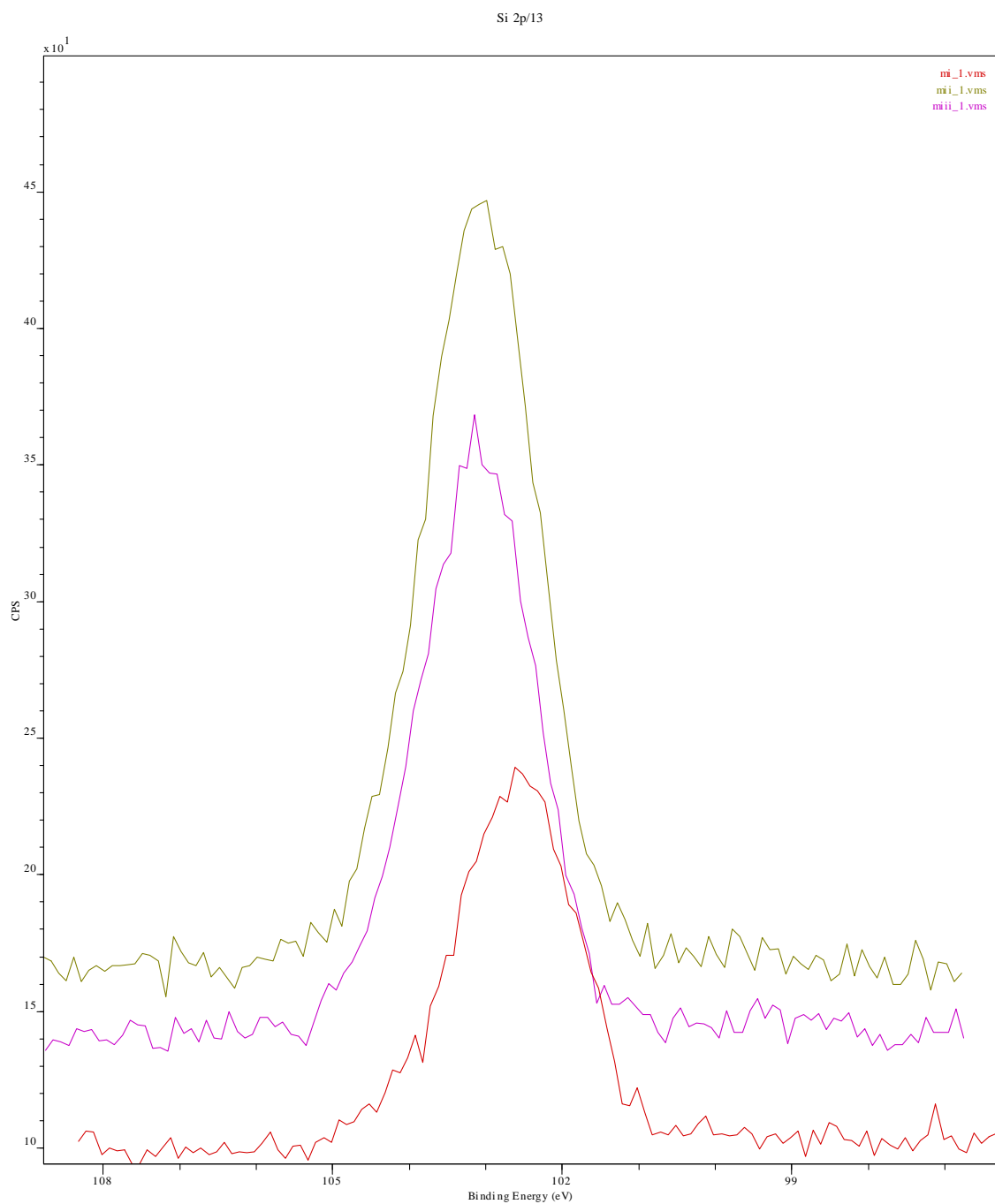


Figura 22. Análisis XPS del Silicio

