



Universidad
Zaragoza



**Escuela Politécnica
Superior - Huesca**
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

“Estudio de la mejora de la calidad del gas de pirólisis, generado durante la producción de biochar, mediante un reactor secundario de alúmina y/o carbón activado.”

Autor

Jara Mateo Español

Director

Joan Manyà Cervelló

Escuela Politécnica Superior de Huesca

2014

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan

<http://zaguan.unizar.es>

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. D. Joan Manyà Cervelló, director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma.

Agradecer a la empresa ECOSTEAN el suministro del alperujo para la realización de este proyecto.

También quiero agradecer a José Antonio Manso Alonso y José María Garcés Tebar, por su atención y colaboración durante el desarrollo de la parte experimental.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros Sergio Laguarda Velicias y Miguel Ángel Ortigosa Arteaga por su amistad y colaboración.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y amigos.

A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

Uno de los retos actuales de la sociedad es conseguir un desarrollo sostenible, es decir, hacer compatible la calidad del medio ambiente con el desarrollo económico. Entre las principales causas del deterioro del medio ambiente figura la demanda de energía, ya que las emisiones generadas en su producción provocan, en algunos casos, un fuerte impacto ambiental. El ahorro en el consumo y la eficiencia en la producción de energía son esenciales para conseguir la reducción de emisiones. Además de éstas, el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a reducir las emisiones de gases invernadero constituye un objetivo primordial. El biochar, o carbón vegetal que se destina a suelos, es una alternativa muy interesante, ya que presenta ventajas potenciales en varios ámbitos: reducción de emisiones de carbono, aumento de la fertilidad de los suelos, posibilidad de valorizar residuos, etc. El alperujo es un residuo agrícola lignocelulósico que se genera en las almazaras durante el proceso de extracción del aceite de oliva. Una vía muy interesante para su valorización es la producción de biochar mediante pirólisis lenta. Para las condiciones óptimas de operación, en términos de estabilidad potencial del biochar obtenido, se observó que el rendimiento de la fracción gas era elevado y que la composición de este gas era relativamente rica en metano, monóxido de carbono e hidrógeno. Para mejorar aún más la producción y la composición del gas de pirólisis, el presente proyecto aborda el estudio de la mejora de la calidad del gas, generado durante la producción de biochar a partir de alperujo, en un reactor de craqueo. De esta manera, el gas obtenido como subproducto podría aprovecharse térmicamente y compensar, así, la demanda energética del proceso. Con el objeto de caracterizar la etapa de craqueo, se ha estudiado la influencia de dos factores: la composición del lecho (carbón activado y/o alúmina) y la presión en el reactor de craqueo. Se ha evidenciado un efecto positivo de la presión y de la utilización de carbón activado en la producción de gas. Bajo estas condiciones de operación (una presión absoluta de 1,013 MPa y la utilización de carbón activado en el lecho del reactor de craqueo) el rendimiento a gas es máximo y la composición del mismo es rica en hidrógeno (40% vol.), monóxido de carbono y metano. Los resultados obtenidos en este proyecto son prometedores, ya que confirman la posibilidad de mejorar ostensiblemente la producción y la composición del gas obtenido utilizando un lecho fijo de carbón activado, cuyo coste es muy inferior al de otras alternativas (catalíticas, por ejemplo). De este modo, se mejoraría significativamente la viabilidad económica del proceso de producción de biochar a partir de biomasa agrícola.

PALABRAS CLAVE: Alperujo, gas de pirólisis, biochar, craqueo térmico, valorización de residuos, aprovechamiento energético, biomasa.

ÍNDICE

1. Introducción	3
1.1. La biomasa como fuente de energía renovable	3
1.2. Valorización del alperujo mediante la producción de carbón vegetal	6
1.3. Características de la pirólisis lenta y del craqueo de alquitranes	8
2. Antecedentes	11
3. Objetivos	14
4. Metodología	15
4.1. Caracterización del alperujo.....	15
4.1.1. Análisis inmediato	15
4.1.2. Análisis elemental	16
4.1.3. Análisis de la fracción inorgánica	17
4.2. Partículas porosas utilizadas en la limpieza del gas	18
4.2.1. Alúmina	18
4.2.2. Carbón activado	18
4.3. Sistema experimental.....	19
4.3.1. Planta de pirólisis	19
4.3.2. Procedimiento experimental	26
4.4. Métodos de Análisis	29
4.4.1. Análisis del gas	29
4.4.2. Análisis de los condensados	34
4.5. Diseño de experimentos	35
5. Resultados y discusión	37
5.1. Procesamiento de los datos experimentales	37
5.2. Análisis estadístico	39
5.3. Cálculo de las composiciones en el equilibrio	47
6. Conclusiones.....	55
7. Bibliografía	55
ANEXO I: Componentes, montaje de la planta de pirólisis y procedimiento experimental	59
ANEXO II: Valoración Karl Fischer	79
ANEXO III: Resultados.....	85
ANEXO IV: Análisis de los resultados.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Beneficios del biochar (pág.6)

Figura 1.2: Distribución de los productos de pirólisis (pág. 8)

Figura 2.1: Esquema de las reacciones de craqueo térmico del alquitrán (pág.11)

Figura 4.1: Diagrama de flujo de la planta de pirólisis (pág. 20)

Figura 4.2: Imagen general de la planta de pirólisis (pág. 21)

Figura 4.3: Dimensiones reactor de pirólisis (pág. 22)

Figura 4.4: Ciclón (pág. 23)

Figura 4.5: Dimensiones reactor secundario o de craqueo (pág. 24)

Figura 4.6: Dimensiones filtro (pág.25)

Figura 4.7: Cromatógrafo VARIAN CP-4900 (pág. 30)

Figura 4.8: Esquema de funcionamiento del cromatógrafo VARIAN CP-4900 (pág. 31)

Figura 4.9: Esquema de funcionamiento del detector de conductividad térmica (TCD) (pág. 32)

Figura 5.1: Gráfico de efectos para la variable Δtar (pág. 41)

Figura 5.2: Gráfico de contorno para la variable ΔH_2 (modelo lineal) (pág. 44)

Figura 5.3: Gráfico de contorno para la variable ΔCO (modelo lineal) (pág. 45)

Figura 5.4: Gráfico de contorno para la variable ΔCH_4 (modelo lineal) (pág.47)

Figura 5.5: Gráfico de efectos para la variable $PCI\ del\ gas$ (pág. 48)

Figura 5.6: Simulación del craqueo térmico llevada a cabo con ASPEN HYSYS (pág. 49)

Figura 5.7: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP1) (pág. 52)

Figura 5.8: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP2) (pág. 52)

Figura 5.9: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP3) (pág. 53)

Figura 5.10: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP4) (pág. 53)

Figura 5.11: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP5) (pág. 54)

Figura 5.12: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP6) (pág. 54)

Figura 5.13: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP7) (pág. 55)

Figura 5.14: Gráfico con la evolución de las composiciones experimentales y teóricas (ALP 7) (pág. 55)

Figura A1.1: Precalentador (pág. 61)

Figura A1.2: Reactor primario (pág. 62)

Figura A1.3: Dimensiones reactor de pirólisis (pág. 62)

Figura A1.4: Ciclón (pág. 63)

Figura A1.5: Reactor secundario (pág. 64)

Figura A1.6: Dimensiones reactor secundario o de craqueo (pág. 64)

Figura A1.7: Dimensiones filtro (pág. 65)

Figura A1.8: Filtro (pág. 66)

Figura A1.9: Trampa de condensados (pág. 66)

Figura A1.10: Columna de vidrio (pág. 67)

Figura A1.11: Regulador de presión (BPR) (pág. 67)

Figura A1.12: Detector de CO (pág. 68)

Figura A1.13: Rotámetro (pág. 68)

Figura A1.14: Controlador de temperaturas (pág. 69)

Figura A1.15: Mass flow meter (pág. 69)

Figura A1.16: Interface del sistema de adquisición de datos (pág. 70)

Figura A1.17: Manta de fibra cerámica en el reactor secundario (pág. 71)

Figura A1.18: Conexión entre el precalentador y el reactor primario (pág. 72)

Figura A1.19: Conexión entre el reactor primario y el ciclón (pág. 73)

Figura A1.20: Parte fría o parte de vidrio (pág. 74)

Figura A1.21: Planta de pirólisis (pág. 74)

Figura A1.22: Prueba de estanqueidad (pág. 75)

Figura A1.23: Toma de muestra de gas (pág. 78)

Figura A4.1: Gráfico de efectos para la variable Δtar (pág. 97)

Figura A4.2: Gráfico de contorno para la variable ΔH_2 (modelo lineal) (pág. 101)

Figura A4.3: Gráfico de contorno para la variable ΔCO (modelo lineal) (pág. 103)

Figura A4.4: Gráfico de contorno para la variable ΔCH_4 (modelo lineal) (pág. 106)

Figura A4.5: Gráfico de efectos para la variable $PCI\ del\ gas$ (pág. 108)

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Aplicaciones energéticas de la biomasa (pág.3)
Tabla 1.2: Evolución de la potencia eléctrica instalada para biomasa (pág. 4)
Tabla 1.3: Evolución de la energía consumida en aplicaciones térmicas con biomasa (pág.4)
Tabla 1.4: Generación de empleo ligado al PER 2020 para la biomasa (pág. 5)
Tabla 1.5: Clasificación de los diferentes procesos de pirólisis (pág. 7)
Tabla 1.6: Reacciones más importantes en el reactor de craqueo térmico (pág. 9)
Tabla 4.1: Análisis inmediato de alperujo (pág. 16)
Tabla 4.2: Análisis elemental de alperujo (pág. 16)
Tabla 4.3: Análisis XRF de las cenizas del alperujo (pág.17)
Tabla 4.4: Parámetros de funcionamiento seleccionados para el análisis (pág. 31)
Tabla 4.5: Condiciones de las dos columnas para la realización de la purga (pág. 32)
Tabla 4.6: Condiciones de las dos columnas para la realización del análisis (pág. 32)
Tabla 4.7: Concentraciones de los gases en los patrones (pág. 32)
Tabla 4.8: Diseño de experimentos (pág. 36)
Tabla 4.9: Valores de caudal utilizados en los experimentos (pág. 36)
Tabla 5.1: PCI tabulados de los diferentes compuestos (Fuente: NIST Chemistry WeebBook) (pág.39)
Tabla 5.2: Resultados del análisis estadístico para la variable Δtar (pág. 40)
Tabla 5.3: Resultados del análisis estadístico para la variable $\Delta agua$ (pág. 41)
Tabla 5.4: Resultados del análisis estadístico para la variable Δgas (pág. 42)
Tabla 5.5: Resultados del análisis estadístico para la variable ΔCO_2 (pág. 45)
Tabla 5.6: Resultados del análisis estadístico para la variable $PCI\ del\ gas$ (pág. 47)
Tabla A1.1: Propiedades manta Superwool 607 (pág. 71)
Tabla A1.2: Valores de caudal CNTF utilizados en los diferentes experimentos (pág. 77)
Tabla A3.1: Resultados experimento (ALP1) (pág. 87)
Tabla A3.2: Resultados experimento (ALP2) (pág. 88)
Tabla A3.3: Resultados experimento (ALP3) (pág. 89)
Tabla A3.4: Resultados experimento (ALP4) (pág. 90)
Tabla A3.5: Resultados experimento (ALP5) (pág. 91)

Tabla A3.6: Resultados experimento (ALP6) (pág. 92)

Tabla A3.7: Resultados experimento (ALP7) (pág. 93)

Tabla A4.1: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 97)

Tabla A4.2: Tabla ANOVA para la variable Δtar (pág. 97)

Tabla A4.3: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 98)

Tabla A4.4: Tabla ANOVA para la variable $\Delta agua$ (pág. 98)

Tabla A4.5: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 99)

Tabla A4.6: Tabla ANOVA para la variable Δgas (pág. 99)

Tabla A4.7: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 100)

Tabla A4.8: Tabla ANOVA para la variable ΔH_2 (pág. 100)

Tabla A4.9: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 102)

Tabla A4.10: Tabla ANOVA para la variable ΔCO (pág. 102)

Tabla A4.11: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 104)

Tabla A4.12: Tabla ANOVA para la variable ΔCO_2 (pág. 104)

Tabla A4.13: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 105)

Tabla A4.14: Tabla ANOVA para la variable ΔCH_4 (pág. 105)

Tabla A4.15: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal (pág. 107)

Tabla A4.16: Tabla ANOVA para la variable $PCI\ del\ gas$ (pág. 107)

1. Introducción

1.1. La biomasa como fuente de energía renovable

Dentro del término biomasa se engloba toda la materia orgánica que es susceptible de aprovechamiento energético. En concreto, la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para catalogar la biomasa como todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. La obtención de energía a partir de biomasa no contribuye al efecto invernadero (ciclo neutro de CO₂) porque el CO₂ que se libera forma parte de la atmósfera actual (es el que absorben y liberan continuamente las plantas durante su crecimiento) y no del subsuelo capturado en épocas remotas, como el gas o el petróleo.

Las aplicaciones térmicas con producción de calor y agua caliente sanitaria (ACS) son las más comunes dentro del sector biomasa. En España, el uso térmico de la biomasa se ha visto favorecido durante estos años debido al desarrollo de normativa en el sector edificios. La inclusión de las instalaciones de biomasa en el Reglamento de Instalaciones Térmicas de Edificios (RITE) y la aparición de la biomasa como la tecnología que posibilita alcanzar la calificación energética pueden suponer un empuje muy importante para el sector. Los consumos térmicos de determinados sectores industriales también son abastecidos de forma habitual por calderas de biomasa. Se trata principalmente del aprovechamiento de subproductos y residuos de las industrias agroforestales para producción de calor que, en ocasiones, es acompañado de producción eléctrica (cogeneración con biomasa).

En un menor nivel de desarrollo se sitúa la producción de electricidad. La producción de electricidad con biomasa precisa de sistemas más complejos que otros combustibles sólidos, dado el bajo poder calorífico de la biomasa, su alto porcentaje en humedad y su gran contenido en volátiles. Todo ello unido a la dificultad de aprovisionamiento de la biomasa, explica todas las barreras que este sector ha tenido que solventar en los últimos años y que han retrasado su crecimiento, siendo el peso actual de la biomasa eléctrica inferior al que debería ser respecto de sus aplicaciones térmicas, más sencillas de promover. Son pocas las plantas de producción eléctrica que existen en España y la mayor parte de la potencia instalada procede de instalaciones ubicadas en industrias que tienen asegurado el combustible con su propia producción. Es el caso de la industria papelera y, en menor medida de otras industrias forestales y agroalimentarias, que aprovechan los subproductos y residuos generados en sus procesos de fabricación para reutilizarlos como combustibles.

Tabla 1.1: Aplicaciones energéticas de la biomasa.

BIOMASA	USOS TÉRMICOS: Aplicaciones dedicadas al suministro de calor para calefacción, producción de ACS y/o procesos industriales.
	PRODUCCIÓN ELÉCTRICA: Aplicaciones para generación de energía eléctrica, tanto de forma exclusiva, como mediante sistemas de cogeneración o sistemas de co-combustión.

La evolución de la potencia eléctrica instalada para biomasa en España ha sido la que se muestra en la Tabla 1.2. (IDAE, 2011):

Tabla 1.2: Evolución de la potencia eléctrica instalada para biomasa.

Potencia instalada a final de año (MW)	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total energías renovables	26464	28441	32085	36606	39423	42015
Potencia instalaciones biomasa	354	388	396	374	492	533

En el caso de las aplicaciones térmicas, aunque el consumo ha ido aumentando progresivamente puede verse la disminución que ha sufrido los últimos años, debido principalmente a inviernos cálidos que han dado lugar a una menor demanda energética (IDAE, 2011) (Tabla 1.3).

Tabla 1.3: Evolución de la energía consumida en aplicaciones térmicas con biomasa.

Energía consumida (Ktep)	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total usos térmicos energías renovables	3537	3656	3712	3750	3754	3932
Biomasa para aplicaciones térmicas	3441	3513	3548	3583	3551	3655

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de energías renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea y una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el sector del transporte en cada estado miembro para el año 2020. Para ello, establece objetivos para cada uno de los Estados miembros en el año 2020 y una trayectoria mínima indicativa hasta ese año. En España, el objetivo se traduce en que las fuentes renovables representen al menos un 20% del consumo de energía final en el año 2020 y una contribución mínima del 10% de fuentes de energía renovables en el transporte para ese año (PER 2011-2020).

Si normalmente a los sistemas de producción de energías renovables se les otorga un beneficio claro, la disminución de la carga contaminante provocada por los combustibles fósiles, en el caso de la biomasa existen otros beneficios como potenciar el desarrollo rural y proporcionar un tratamiento adecuado de residuos, en algunos casos contaminantes, o gestionar los residuos procedentes de podas y limpiezas de bosques limitando la propagación de incendios.

El fomento de la producción de biomasa para uso energético permite el desarrollo de una nueva actividad en las áreas rurales, sobre la base de un mercado con una demanda continua y sin fluctuaciones, con la consiguiente generación de puestos de trabajo estables además de suponer una nueva fuente de ingresos para las industrias locales (IDAE, 2007). De acuerdo con las previsiones del PER 2011-2020, la creación de empleo directo e indirecto que podría suponer el empleo de la biomasa para la producción energética (térmica y eléctrica) sería la expuesta en la siguiente Tabla 1.4:

Tabla 1.4: Generación de empleo ligado al objetivo PER 2020 para la biomasa.

Nº DE PUESTOS DE TRABAJO	OBTENCIÓN DEL RECURSO		CONSTRUCCIÓN Y DESMANTELAMIENTO		EXPLOTACIÓN		TOTAL
	DIRECTO	INDIRECTO	DIRECTO	INDIRECTO	DIRECTO	INDIRECTO	
PRODUCCIÓN ELÉCTRICA	20671	20671	3471	3055	833	733	49434
USOS TÉRMICOS	17715	17715	1087	987	2417	2127	42018

Conforme a las cifras del PER, el sector de la biomasa sería el que más empleo generaría (91452 empleos), y le seguirían la solar fotovoltaica (59022), la eólica terrestre (53491) y la solar térmica (40861). Al margen de estas cifras, una ventaja importante es que el volumen de empleo que se genera en la obtención del recurso (76772 empleos del total de 91452, el 84%) son empleos permanentes, situación que sólo se da en esta energía renovable, mientras que en las otras el grueso del empleo se centra en la construcción y desmantelamiento. Además este empleo se generaría en zonas rurales fundamentalmente, zonas tradicionalmente deprimidas económicamente, contribuyendo a la mejora de la calidad de vida de las mismas.

Esta oferta de empleo permite que la población pueda fijarse en los núcleos rurales evitando algunos de los problemas sociales derivados de la migración hacia las grandes ciudades, como son el abandono de las actividades del mundo rural, el abandono de nuestros pueblos y la aparición de zonas marginales y desempleo en las grandes ciudades.

El aumento de ingresos de las industrias locales y el aumento de la población dan lugar a la aparición de nuevas infraestructuras y servicios en áreas rurales, como son las carreteras, los centros hospitalarios y educativos, y los servicios a la población en general. Esta sinergia aumenta aún más el empleo y la calidad de vida en los núcleos rurales (IDAE, 2007).

Por otro lado, la aparición de una segunda fuente de ingresos en las industrias agrícolas y forestales, a través de la venta de sus residuos para la generación de energía, equilibra las fluctuaciones de los mercados de los productos principales de las citadas industrias, dando una mayor seguridad a empresarios y empleados.

La contribución a una menor dependencia externa en el suministro de combustibles, además de facilitar el desarrollo rural, es una de las bazas macroeconómicas más sobresalientes de la energía procedente de la biomasa.

1.2. Valorización del alperujo mediante la producción de carbón vegetal

El alperujo es un residuo agrícola lignocelulósico que se genera en las almazaras durante el proceso de extracción del aceite de oliva. Es un subproducto que se genera durante la producción de aceite de oliva virgen extra mediante un proceso de centrifugación de dos fases (MARCELA, 2008). Tiene unas características que le proporcionan un alto poder calorífico, por lo que es un producto apto para ser utilizado como combustible. El alperujo, tras someterse a procesos de secado, se destina a la cogeneración de energía eléctrica y térmica mediante combustión. Sin embargo, debido a la gran cantidad de residuo que se genera, es necesaria la búsqueda de vías alternativas para la completa valorización de este subproducto. Una vía muy interesante para valorizar los residuos agrícolas lignocelulósicos es la producción de biochar o carbón vegetal.

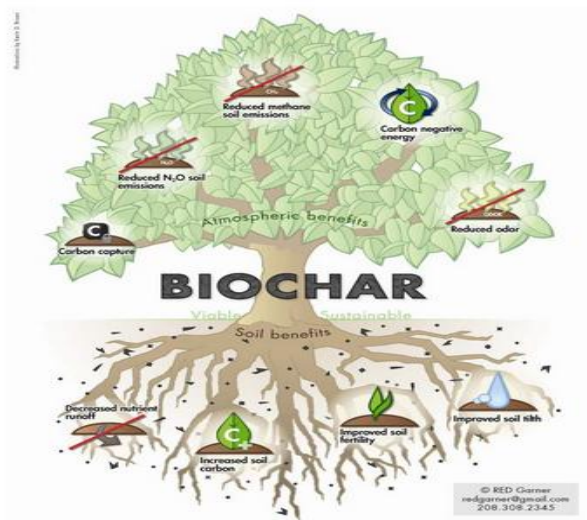


Figura 1.1: Beneficios del biochar.

La Iniciativa Internacional para el Biochar (IBI), define el biochar como un material sólido obtenido a partir de la carbonización de la biomasa y que gracias a sus propiedades (alta capacidad de retención catiónica y de humedad, y elevado contenido en carbono resistente a la descomposición microbiana) se postula como una tecnología potencialmente atractiva para incrementar la fertilidad del suelo, al mismo tiempo que se genera energía renovable y se valoriza un residuo. Este hecho distingue el biochar del carbón vegetal, el cual se utiliza como combustible para generar calor, como un material absorbente o como un agente reductor en procesos metalúrgicos.

La adición de carbón vegetal al suelo se ha asociado con un aumento de la eficiencia en el uso de nutrientes, ya sea a través de los nutrientes contenidos en el propio biochar o a través de procesos físico-químicos que permiten una mejor utilización de los nutrientes (SOHI ET AL., 2009). Además de los efectos potencialmente beneficiosos anteriormente mencionados, una propiedad clave del biochar es su aparente estabilidad química y biológica. Esta propiedad puede permitir al biochar actuar como sumidero de carbono.

De acuerdo con las consideraciones explicadas anteriormente, la conversión de la biomasa en especies de carbono estables a largo plazo en el suelo puede dar lugar a un sumidero de carbono a largo plazo, ya que la biomasa elimina el dióxido de carbono atmosférico a través de la fotosíntesis (MCHENRY, 2009). Por esta razón, el uso de biochar puede implicar una eliminación neta de carbono de la atmósfera. Por otra parte, tres objetivos complementarios se pueden lograr mediante aplicaciones de biochar para la gestión ambiental: mejora del suelo (desde los puntos de vista de la productividad y la contaminación), valorización de residuos (si se utiliza biomasa residual para este propósito) y la producción de energía (si la energía es capturada durante el proceso de producción de biochar) (MANYÀ, 2012). En vista de ello, la producción de biochar a partir de residuos agrícolas y/o biomasa forestal parece ser una alternativa muy prometedora para integrar medidas de secuestro de carbono y la generación de energías renovables en la producción agrícola convencional (MCHENRY, 2009).

El biochar es una sustancia rica en carbono, de grano fino y porosa; que se produce por la descomposición térmica de la biomasa en condiciones limitadas de oxígeno y a temperaturas relativamente bajas (<700 °C). Para maximizar la producción de carbón vegetal se han aplicado tradicionalmente procesos de pirólisis lenta (o carbonización), en los que la biomasa inicial se calienta a bajas velocidades de calentamiento (por debajo de 20 K min⁻¹) con un tiempo de residencia de la fase vapor relativamente elevado (ZHANG ET AL., 2010).

La pirolisis consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante, obteniendo como resultado unas fracciones sólida (biochar), líquida (bio-oil) y gaseosa (gas de pirólisis). La figura 1.2 muestra un esquema de las distintas fracciones obtenidas. La pirólisis es un proceso termo-químico de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido en carbono para producir compuestos más densos y con mayor poder calorífico, que pueden ser empleados como combustibles directamente o tras someterse a un tratamiento posterior. Entre los principales factores que afectan al proceso de pirólisis se encuentran la temperatura final del proceso, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia del gas. En función del valor que se adopte para estos parámetros, la distribución de productos es muy variable.

Tabla 1.5: Clasificación de los diferentes procesos de pirólisis.

PROCESO	Líquido (Bio-oil)	Sólido (Biochar)	Gas (syngas)
Pirólisis rápida -Temperatura moderada (500 ° C). -Tiempo de residencia del vapor corto (<2s)	75% (25% agua)	12%	13%
Pirólisis intermedia -Temperatura moderada-baja. -Tiempo de residencia del vapor moderado.	50% (50% agua)	25%	25%
Pirólisis lenta -Temperatura moderada-baja. -Tiempo de residencia del vapor largo.	30% (70% agua)	35%	35%

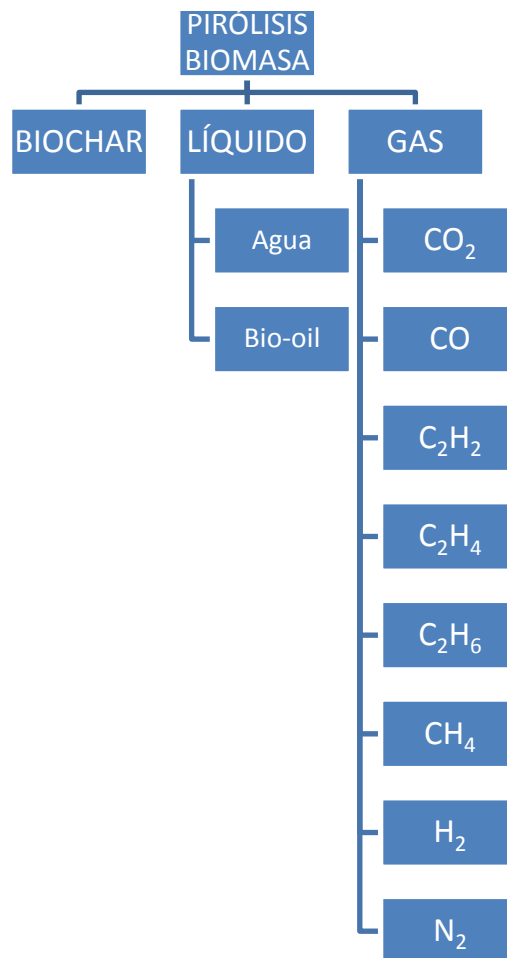


Figura 1.2: Distribución de los productos de pirólisis.

1.3. Características de la pirólisis lenta y del craqueo de alquitranes

Como el principal objetivo es maximizar la producción de biochar, en el presente proyecto se centra en la pirólisis lenta. Otra ventaja de este tipo de pirólisis es la posibilidad de admitir combustibles con una humedad elevada (hasta un 40% aproximadamente). Esta posibilidad es muy interesante para el caso del alperujo, ya que debido a su elevado contenido en humedad se dificulta su utilización en otros procesos termoquímicos por el alto coste asociado a la operación de secado previo.

Mediante el proceso de pirólisis lenta además de conseguirse una alta producción de residuo carbonoso, también se obtiene una fracción gas considerable. Tras un tratamiento adecuado (lavado, filtración, etc.), el gas de pirólisis se puede quemar directamente para suministrar calor, o se puede usar en equipos de conversión secundaria, como los motores de combustión interna o turbinas de gas, para producir electricidad (KAREKEZI ET AL., 2004). A pesar de que la pirólisis es un proceso endotérmico, la fracción gas con presencia de N_2 (si se utiliza este gas como medio inerte) puede ser aprovechada energéticamente, ya sea térmicamente (combustión de este gas para calentar el reactor y, de esta manera, compensar la demanda energética del proceso), ya sea mediante un ciclo combinado para la producción conjunta de calor y electricidad.

En lo referente al tercer producto de pirólisis, la denominada fracción condensable o bio-oil, ésta puede representar un subproducto valioso, ya que dependiendo de su composición y de sus propiedades físicas, puede ser susceptible de ser aprovechada como combustible líquido o, incluso, como materia prima para la obtención de productos químicos de alto valor añadido (GONZALEZ ET AL., 2005). Sin embargo, si el objetivo es maximizar la producción de biochar y, en consecuencia, se opera mediante un proceso de pirólisis lenta, la fracción obtenida de bio-oil es muy reducida. Debido a su reducida producción y a los efectos problemáticos que genera (obtención de conducciones tras su condensación), lo habitual en procesos de pirólisis lenta es utilizar algún proceso secundario de craqueo térmico y/o catalítico para minimizar su generación.

En este reactor de craqueo se van a dar un número elevado de reacciones secundarias, tanto heterogéneas (sólido-gas) como homogéneas. Según (EFIKA ET AL., 2012) y (CHAIWAT ET AL., 2010) las reacciones más importantes son las que se presentan en la Tabla 1.6:

Tabla 1.6: Reacciones más importantes en el reactor de craqueo térmico.

NOMBRE	REACCIÓN	ΔH_r°
Metanización I	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206 MJ kmol ⁻¹
Metanización II	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-165 MJ kmol ⁻¹
Metanización III	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	-75 MJ kmol ⁻¹
Intercambio	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41 MJ kmol ⁻¹
Boudouard	$CO_2 + C \leftrightarrow 2 CO$	172 MJ kmol ⁻¹
Gasificación	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	131 MJ kmol ⁻¹

Estudios anteriores muestran que es posible minimizar la fracción condensable mediante la utilización de partículas porosas, como alúmina, zeolita o carbón activado (AHRENFELDT ET AL., 2005). Los alquitranes son absorbidos en la superficie de las partículas porosas, prolongando así su tiempo de residencia en el reactor, lo que facilita su descomposición térmica. Las partículas porosas no sólo capturan los alquitranes, sino también hidrocarburos gaseosos con pesos moleculares menores que el benceno (NAMIOKA, 2003).

El uso de partículas porosas para reducir la generación de volátiles condensables además de ser eficaz, resulta mucho más económico que el uso de catalizadores basados en metales nobles. Como el objetivo perseguido es el aprovechamiento térmico del gas de pirólisis para compensar la demanda energética del proceso, es necesario establecer un procedimiento económico para la mejora del mismo. Una de las principales ventajas de utilizar carbón como material activo en la descomposición de alquitranes es que el carbón es producido simultáneamente durante el proceso de pirólisis. Mientras que la alúmina es un sólido poroso inerte, el carbón activado reaccionará con los compuestos volátiles del gas de pirólisis, produciéndose complejas reacciones secundarias sólido-gas. Fruto de estas reacciones, los contenidos de H₂ y CO pueden aumentar considerablemente en el gas de salida del reactor secundario.

En investigaciones anteriores con alperujo, llevadas a cabo en el seno del Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza, se evidenció un efecto positivo de la temperatura final y de la presión en la estabilidad potencial del biochar (alto rendimiento en carbono fijo y elevada aromaticidad). Se estableció una temperatura final de pirólisis de 600 °C y una presión absoluta de 1,013 MPa como condiciones de operación recomendables con vistas a producir un carbón con el mayor potencial de secuestro de carbono (LAGUARTA, 2012). También se evidenció que la presión incrementa sensiblemente la producción del gas de pirólisis. Este gas, para las condiciones de operación establecidas, muestra una composición relativamente rica en metano, monóxido de carbono e hidrógeno, así como un poder calorífico más que aceptable. Este hecho abre la vía a un posible aprovechamiento térmico del gas para, como mínimo, auto-abastecer el proceso, ya que puede resultar indispensable para asegurar la viabilidad económica del mismo. En estas investigaciones se logró un elevado craqueo térmico de los volátiles condensables mediante el empleo de un lecho de alúmina en el reactor secundario, lo que abre las puertas para el estudio de otros materiales porosos, mucho más económicos que otras tecnologías utilizadas en la eliminación de alquitranes.

Por todo ello, el presente proyecto se centra en el estudio de la mejora de la calidad del gas de pirólisis, generado durante la producción de biochar a partir de alperujo, mediante el uso de diferentes materiales porosos (alúmina y/o carbón activado) en un reactor de craqueo, para su posterior aprovechamiento térmico, compensando así la demanda energética del proceso.

2. Antecedentes

La biomasa consiste básicamente en tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa, y lignina. Durante la pirólisis, los complejos polímeros de la biomasa se descomponen dando lugar a un gas permanente (que consiste principalmente en CO_2 , CH_4 , CO e H_2), carbón y líquido condensable o bio-oil. El bio-oil es una mezcla de agua y compuestos orgánicos de peso molecular mayor que el benceno (alquitranes). Los productos que constituyen el alquitrán tienen una baja reactividad y pueden causar daños en las turbinas de gas y/o motores de gas de los sistemas de conversión.

Los alquitranes pueden ser eliminados mediante tratamiento físico, oxidación parcial, craqueo térmico, craqueo catalítico o mediante la utilización de un lecho de partículas porosas (AHRENFELDT ET AL., 2005). Este pretratamiento del gas está encaminado a evitar la contaminación ambiental además de eliminar los componentes perjudiciales para el sistema de recuperación de energía. Numerosas investigaciones han estudiado la reducción del alquitrán liberado durante el proceso de gasificación de la biomasa. Métodos de eliminación de alquitranes a altas temperaturas (700-900 °C) mediante el uso de catalizadores basados en níquel y otros metales de transición, minerales naturales, materiales porosos y el propio biochar en reactores de lecho fijo, han sido investigados ampliamente.

En el craqueo térmico, el gas crudo se calienta y las moléculas de alquitrán se descomponen en gases más ligeros, alquitranes refractarios (alquitrán condensable y carbón) y vapor de agua. DI BLASI (2002) propuso el siguiente mecanismo para el craqueo térmico:

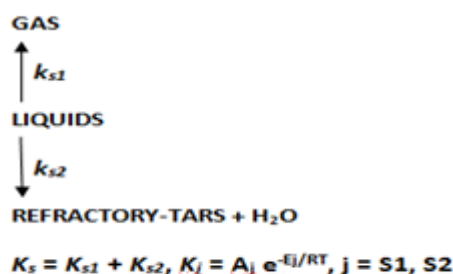


Figura 2.1: Esquema de las reacciones de craqueo térmico del alquitrán.

El modelo implica el craqueo en fase gaseosa de compuestos volátiles a gases (constante cinética k_{s1}) y la polimerización en fase gaseosa de las sustancias volátiles a un condensable refractario (alquitrán) y agua (constante cinética k_{s2}). Las constantes de velocidad de reacción se describen utilizando la expresión de Arrhenius.

Los alquitranes procedentes de la biomasa y residuos lignocelulósicos son muy estables y refractarios al craqueo por proceso térmico. Puede ser necesario el uso de altas temperaturas para lograr un craqueo de los alquitranes suficientemente elevado (BRANDT, 2000). Además, los alquitranes obtenidos a temperaturas elevadas son más estables.

Los procesos de craqueo catalítico de alquitranes necesitan temperaturas menores y su eficiencia de eliminación de alquitranes es del 90-95%. En el craqueo catalítico se hace pasar el gas crudo sobre un catalizador y las moléculas de alquitrán se descomponen en gases más ligeros y coque. En el craqueo catalítico, el catalizador se puede usar ya sea in situ en el reactor de pirólisis o en un reactor separado aguas abajo del gasificador. Varios catalizadores han sido utilizados en la eliminación de alquitranes, entre ellos caliza, dolomita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$), olivino, alúmina (Al_2O_3), silicatos de alúmina ($\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$), magnesitas (MgCO_3), Ni, Mo, Pt, K_2CO_3 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , y carbón activado (MILNE, 1998). Uno de los catalizadores de alquitrán más populares y más estudiado es la dolomita, que es un catalizador eficaz cuando es calcinado ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) (SIMELL, 1995). La dolomita no es sensible a la desactivación por el carbono. Sin embargo, la dolomita calcinada tiene muy poca resistencia mecánica y se puede elutriar si se utiliza in situ en un reactor de lecho fluidizado. Una alternativa a la dolomita es el olivino, que es un mineral natural que contiene magnesio, óxido de hierro y sílice. HAYASHI ET AL. (2002) y SATHE ET AL. (2003) reportaron que el contenido inherente de Na, Ca, Mg, y Fe en el carbón de antracita y lignito, respectivamente, catalizaba las reacciones de craqueo del alquitrán. Catalizadores basados en níquel están disponibles comercialmente debido a su uso en la industria petroquímica para el reformado de nafta y de metano para producir gas de síntesis (*Syngas*) (DAYTON, 2002). El catalizador de níquel puede ser envenenado por azufre, cloro y metales alcalinos del gas. El coque procedente del craqueo del alquitrán también puede desactivar el catalizador, especialmente cuando el nivel de alquitrán es alto (DAYTON, 2002). El coque se puede eliminar mediante la regeneración del catalizador por combustión, sin embargo, el sometimiento repetido del catalizador de níquel a altas temperaturas puede conducir a la sinterización, a la transformación de fase y a la volatilización de níquel (DAYTON, 2002).

El craqueo térmico necesita temperaturas muy altas para ser eficaz. El efecto del craqueo térmico se puede incrementar utilizando un tiempo de residencia mayor (HOUBEN, 2004). Estudios anteriores muestran que es posible minimizar la fracción condensable mediante la utilización de partículas porosas, como alúmina, zeolita o carbón activado (AHRENFELDT ET AL., 2005). Los alquitranes son absorbidos en la superficie de las partículas porosas, prolongando así su tiempo de residencia en el reactor, consiguiendo una alta reducción de la fracción condensable. Las partículas porosas no sólo capturan los alquitranes, sino también hidrocarburos gaseosos con peso molecular menor que el benceno (NAMIOKA ET AL., 2003). NAMIOKA ET AL. (2003) observaron que el uso de partículas porosas tiene poco efecto en el rendimiento total de gas, pero influye enormemente en la distribución de carbono; el uso de partículas porosas disminuye la cantidad de hidrocarburos gaseosos y aumenta la cantidad de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Además, advirtieron que el uso de ciertas partículas porosas, como alúmina activada o zeolita, puede tener efectos catalíticos. NAMIOKA ET AL. (2003) observaron que la cantidad de benceno obtenida con partículas porosas era superior a la cantidad de benceno obtenida sin partículas porosas, lo que puede ser causado por la degradación de hidrocarburos aromáticos.

Sólidos carbonosos como el biochar o el carbón activado pueden proporcionar superficies activas para la descomposición de los hidrocarburos (DUFOUR ET AL., 2008). Se cree que el principal mecanismo de la descomposición es la deposición de carbono (denominado a menudo hollín o coque) de la fase gaseosa. La descomposición de compuestos aromáticos es extremadamente rápida cuando se dan las condiciones apropiadas (ABU EL-RUB ET AL., 2008 y HOSOKAI ET AL., 2008). CHAIWAT ET AL. (2010) concluyó que el biochar tiene influencia en el reformado de alquitranes como un reactivo catalítico para producir productos gaseosos incluso a temperaturas relativamente bajas (600 °C). Los gases combustibles, particularmente CO, pueden ser obtenidos selectivamente por la influencia del biochar en la descomposición de alquitranes a temperaturas de 900 °C (CHAIWAT ET AL., 2010). Se comparó el biochar con varios catalizadores conocidos como níquel, arena de sílice y dolomita como materiales del lecho catalítico en un reactor tubular de lecho fijo, en un intervalo de temperatura de 700-900 °C para la conversión de alquitranes (naftaleno como modelo). El biochar dio la más alta conversión de naftaleno entre los catalizadores de bajo costo utilizados en la eliminación de alquitranes (ABU EL-RUB ET AL., 2004). Una evidente ventaja de utilizar biochar como un material activo en la descomposición de alquitranes es que el biochar es producido simultáneamente con los alquitranes durante el proceso de pirólisis. Además, la desactivación de carbón, incluso si ocurre, no es un problema, ya que el carbón gastado al menos puede ser utilizado como combustible. (BRANDT, 2000) llegó a la conclusión de que un área de superficie elevada del carbón y una temperatura por encima de 750 °C son necesarias para evitar una disminución de la actividad debido a la deposición de carbono en la superficie del carbón. En esta línea, BENTZEN (1999) determinó que el área superficial del carbón debe ser de, como mínimo, de 625–867 m² g⁻¹.

3. Objetivos

El objetivo general del presente proyecto es establecer las condiciones de operación óptimas para la mejora del gas de pirólisis, mediante un proceso de craqueo térmico a una temperatura constante de 700 ± 50 °C. Para ello, se ha estudiado la influencia de dos factores: composición del lecho (carbón activado y/o alúmina) y la presión de operación en el reactor de craqueo o secundario.

Para la consecución de dicho objetivo general se han establecido una serie de objetivos específicos:

1. Puesta a punto de una metodología experimental, a escala de laboratorio, que permita llevar a cabo el proceso de limpieza del gas de pirólisis.
2. Planificar el número de experimentos a realizar, así como las condiciones de operación de éstos para evaluar, desde un punto de vista objetivo, el efecto de los dos factores estudiados (presión y composición del lecho en el reactor de craqueo).
3. La preparación metodológica de las distintas técnicas de análisis que se van a utilizar en el laboratorio: cromatografía de gases para el análisis de la fracción gas y titulación de Karl-Fischer para el análisis del contenido de agua en la fracción líquida.
4. Analizar las variaciones másicas en la composición del gas, que tienen lugar durante el craqueo térmico, en función de los dos factores analizados desde una perspectiva de eficiencia energética.
5. Comparar las composiciones experimentales del gas, obtenidas a la salida del reactor de craqueo, con sus respectivas composiciones en el equilibrio, calculadas mediante el simulador de procesos ASPEN HYSYS, y estudiar así el grado en que el equilibrio químico es alcanzado.

4. Metodología

En el presente capítulo se detallan los aspectos relacionados con los materiales empleados y la metodología experimental adoptada para la consecución de los objetivos planteados. En este capítulo se incluye: la caracterización de la biomasa de partida (alperujo), la descripción del sistema experimental y de los métodos de caracterización utilizados y, finalmente, el diseño de experimentos programado para la búsqueda de efectos estadísticamente significativos.

4.1. Caracterización del alperujo

La biomasa utilizada para la realización de este proyecto es alperujo procedente de la almazara ecológica ECOSTEAN, sita en Costean (Huesca), que produce aceite de oliva virgen extra con DO Somontano a partir de variedades de aceituna empeltre, arbequina, blancal y verdeña. El alperujo recibido se sometió a un proceso previo de secado al aire libre en las instalaciones de Ecostean. Se trata de un sólido granular que se trituró en las dependencias de la EPS por acción de un molino de mandíbulas. El material triturado se sometió, a continuación, a un proceso de tamizado para separar las distintas fracciones de diámetro de partícula. Finalmente, se seleccionaron las partículas de alperujo con un diámetro comprendido entre 0,15 y 1,00 cm.

La caracterización del alperujo como combustible incluye las siguientes etapas: análisis inmediato, análisis elemental CHNS y análisis de la fracción inorgánica.

4.1.1. Análisis inmediato

El procedimiento seguido para la realización del análisis inmediato del alperujo se ha basado en la norma ISO 17246:2005 y ha sido el siguiente:

- Se pesaron los diferentes crisoles cerámicos utilizados y se introdujo en cada uno 1 g aproximadamente de alperujo. Se anotó la masa neta de muestra inicial (m_0) y la masa del crisol más el de la muestra inicial (m_1).
- Se calentaron las muestras en una estufa a 110 °C de temperatura durante dos horas. Se pesaron los crisoles una vez pasado este tiempo, anotando esta masa como m_2 .
- A continuación, se introdujeron las muestras en un horno de mufla, esta vez poniendo una tapa en la parte superior del crisol, por espacio de siete minutos a una temperatura de 800 °C. La masa de los crisoles tras esta etapa corresponde a m_3 .
- Finalmente, se volvieron a introducir las muestras en el horno de mufla, pero esta vez sin tapa durante dos horas a 700°C. La masa final de los crisoles se anotó como m_4 .

A partir de las masas experimentales se determinó el porcentaje de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Volátiles} = \frac{(m_2 - m_3)}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Carbono fijo} = \frac{(m_3 - m_4)}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ Cenizas} = 1 - (\% \text{ Humedad} + \% \text{ Volátiles} + \% \text{ Carbono Fijo}) \quad (4)$$

Los resultados del análisis inmediato (en porcentaje másico) se reflejan en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1: Análisis inmediato de alperujo.

	Humedad (%)	Volátiles (%)	Carbono fijo (%)	Cenizas (%)
MUESTRA 1	10,760	68,170	19,008	2,062
MUESTRA 2	10,336	66,557	20,606	2,502
MUESTRA 3	9,651	69,169	19,236	1,944
MUESTRA 4	9,425	68,650	19,251	2,674
MEDIA	10,043	68,136	19,525	2,295
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,002	0,011	0,007	0.003

4.1.2. Análisis elemental

El análisis elemental se llevó a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón, donde se dispone de un microanalizador elemental CHNS de la marca LECO.

La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión (CO₂, H₂O y NO₂) son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los resultados obtenidos para una muestra de alperujo (en porcentaje másico y en base libre de cenizas) se muestran en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2: Análisis elemental de alperujo.

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
43,76 ± 0,19	5,78 ± 0,08	3,41 ± 0,26	< 0,1	47,05

Como se puede observar se trata de una biomasa con contenido prácticamente nulo en azufre pero, por el contrario, con relativamente elevado contenido en nitrógeno.

4.1.3. Análisis de la fracción inorgánica

Con el objetivo de caracterizar la materia mineral presente en el alperujo, se realizó un análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF) de las cenizas resultado del análisis inmediato al que fue sometido el alperujo. El análisis se realizó en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por fluorescencia de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado fue un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X de Thermo Electron, serie ARL, modelo ADVANT'XP.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) consiste en irradiar la muestra con un haz de rayos X generando la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra. A esta emisión se la conoce como emisión de fluorescencia o radiación secundaria y presenta unas longitudes de onda características del átomo que las produce y una intensidad proporcional a la concentración de dicho átomo en la muestra.

Los resultados obtenidos (expresados en porcentajes máscicos tanto referidos a los elementos como a los óxidos) se expresan a continuación (Tabla 4.3):

Tabla 4.3: Análisis XRF de las cenizas de alperujo.

COMPONENTE	% PESO	ELEMENTO	% PESO
CaO	42,12	Ca	30,12
K ₂ O	26,38	K	21,90
SiO ₂	10,03	Si	4,69
Fe ₂ O ₃	6,92	Fe	4,84
Al ₂ O ₃	3,91	Al	2,07
P ₂ O ₅	3,90	Px	1,70
S	2,95	S	2,95
MgO	1,69	Mg	1,02
TiO ₂	0,476	Ti	0,285
PbO	0,256	Pb	0,238
Cl	0,251	Cl	0,251
SnO ₂	0,231	Sn	0,182
CuO	0,221	Cu	0,176
MnO	0,196	Mn	0,152
ZnO	0,137	Zn	0,110
SrO	0,084	Sr	0,071
Nd ₂ O ₃	0,068	Nd	0,058
Au	0,049	Au	0,049
MoO ₃	0,0483	Mo	0,0322
Ar	0,032	Ar	0,0320
Cr ₂ O ₃	0,031	Cr	0,0215
RuO ₄	0,029	Ru	0,0220

4.2. Partículas porosas utilizadas en la limpieza del gas

4.2.1. Alúmina

La alúmina activada (Al_2O_3) se emplea habitualmente en procesos de purificación de líquidos y gases, agua potable y residual, aires de escape, y en la concentración y recuperación de sustancias útiles y eficaces de sistemas altamente diluidos.

La alúmina activada utilizada en el presente trabajo ha sido suministrada por la empresa ALBEMARLE (CAS [1344-28-1]). Se trata de un sólido granulado de color blanco (con un diámetro medio de partícula de 2,5 mm), de estructura muy porosa y con una elevada superficie específica ($230\text{-}300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

4.2.2. Carbón activado

El carbón activado es un adsorbente de uso general utilizado en la remoción/reducción de muchos compuestos orgánicos y algunos inorgánicos de diferentes líquidos y soluciones. El carbón activado se caracteriza por poseer una gran superficie específica ($500\text{-}1500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) con una gran cantidad de poros muy finos que son los que retienen (adsorben) ciertos compuestos no deseados.

El carbón activado granulado empleado para la realización de los experimentos es el comercializado por la empresa PANREAC (CAS [7400-44-0]). Es un carbón vegetal granulado, con un diámetro medio de partícula de 3 mm.

4.3. Sistema experimental

En este apartado, se van a explicar los componentes de la instalación de pirólisis así como el procedimiento llevado a cabo para su montaje. También se describe el procedimiento experimental.

4.3.1 Planta de pirólisis

Para la realización de los experimentos, se ha utilizado una instalación de pirólisis a escala laboratorio, capaz de operar a presión moderada (máx. 1,5 MPa absolutos) y a una temperatura máxima de 700 °C.

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran el diagrama de flujo del sistema experimental y una imagen general del mismo, respectivamente.

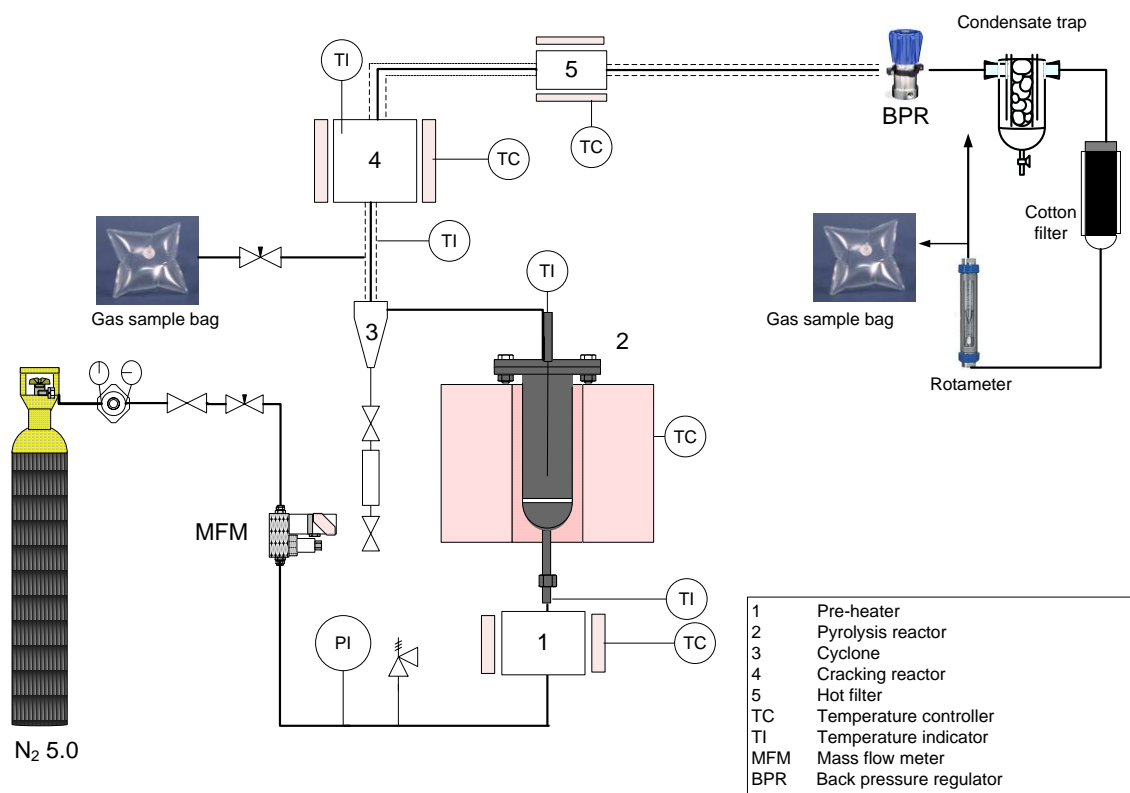


Figura 4.1: Diagrama de flujo de la planta de pirólisis.



Figura 4.2: Imagen general de la planta de pirólisis.

A continuación se describen los componentes de dicha instalación. En el ANEXO I puede consultarse información más detallada así como imágenes de los principales equipos utilizados.

- a) **Precalentador:** La función principal que realiza el precalentador es la de proporcionar calor al gas, en nuestro caso N_2 , para que cuando este se introduzca en el reactor primario, llegue con una temperatura más elevada y la pirólisis sea efectiva. La resistencia eléctrica del precalentador tiene una potencia de 180 W y está controlada por un termopar² tipo K de 1 mm de diámetro, que está alojado cerca de la resistencia y conectado a un controlador PID³. La temperatura máxima de la sonda de control se fija en 400 °C. Por su parte la temperatura del N_2 a la salida del precalentador varía entre 325 °C y 375 °C en función del caudal másico de éste.

- b) **Reactor de pirólisis:** Se trata de un reactor de acero refractario AVESTA 253 MA de 48,3 mm de diámetro exterior y 40,0 mm de diámetro interior. El tubo con una longitud de 500 mm, tiene dos bridas soldadas de acero AISI 316-L con las que se une al cuerpo superior y al inferior. Éste último contiene el distribuidor de gas (una placa perforada). El calentamiento del reactor se logra mediante dos resistencias eléctricas, una colocada en la parte inferior del reactor (con una potencia de 489 W) y otra alojada en la parte superior (de 350 W). Un termopar tipo K de 1 mm de diámetro aporta la temperatura del exterior del reactor a un controlador PID. La temperatura del interior del reactor se mide a través de un termopar tipo K de 3 mm de diámetro, cuyo extremo de medición se halla a 5 cm de la placa distribuidora de gas, ya que a esta altura se asegura que el termopar mida la temperatura del lecho de partículas y no la temperatura de la fase vapor, que podría diferir sensiblemente de la temperatura real del sólido.

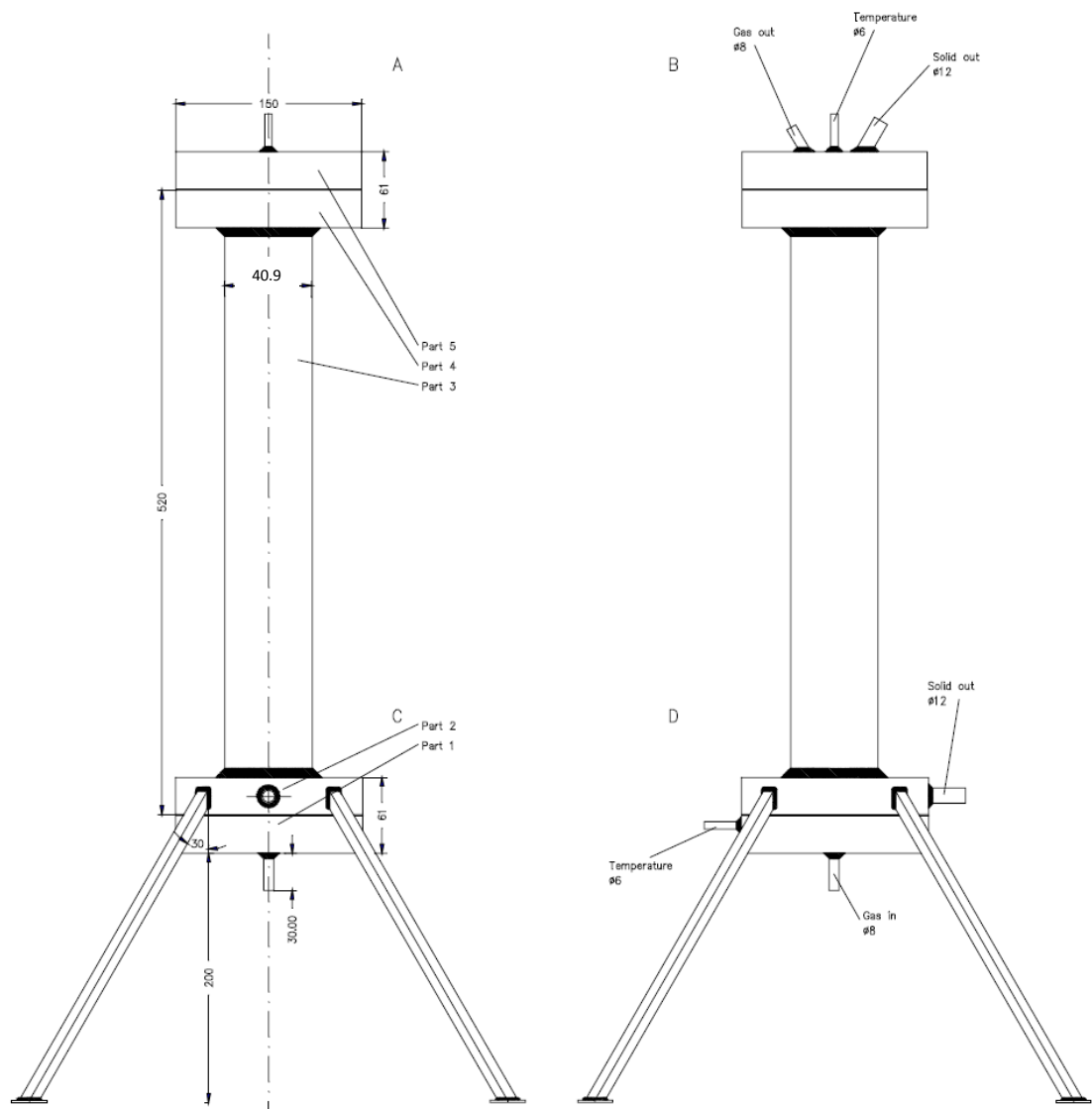


Figura 4.3: Dimensiones reactor de pirólisis.

- c) **Ciclón:** Los ciclones son equipos mecánicos estacionarios que permiten la separación de partículas de un sólido o de un líquido que se encuentran suspendidos en un gas portador, mediante la fuerza centrífuga. En nuestro caso, el ciclón está situado a la salida del reactor primario y tiene el objeto de evitar que partículas sólidas lleguen a partes superiores del sistema.



Figura 4.4: Ciclón.

Un aspecto crítico de la instalación es la calefacción de todas las conducciones desde la salida del reactor de pirólisis hasta el regulador de presión. Por ello, la conexión de unión entre el reactor de pirólisis y el ciclón, así como el mismo ciclón, se han calorifugado mediante una resistencia eléctrica de una potencia de 470 W.

- d) **Reactor secundario de craqueo:** La misión de este reactor secundario es alojar partículas de un sólido poroso (alúmina y/o carbón activado) a una temperatura constante de 700 ± 50 °C para conseguir la adsorción de materia volátil en el sólido y su posterior descomposición térmica (craqueo) para reducir la generación de volátiles condensables. El reactor secundario se ha construido en acero inoxidable AISI 316-L. Este reactor está diseñado para soportar unas condiciones de trabajo de 800 °C y 1,5 MPa. Las dimensiones de este reactor son de 250 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro interior. En la brida inferior se aloja una placa perforada que actúa como difusor de la fase gas. La calefacción del reactor se logra gracias a la acción de una resistencia de 500 W de potencia, controlada por un controlador PID que recibe como señal de entrada la lectura de un termopar tipo K (de 1 mm de diámetro) situado en la parte exterior de la resistencia. La temperatura del interior del lecho de alúmina se mide y se registra en continuo a través de otro termopar K de 3 mm de diámetro.

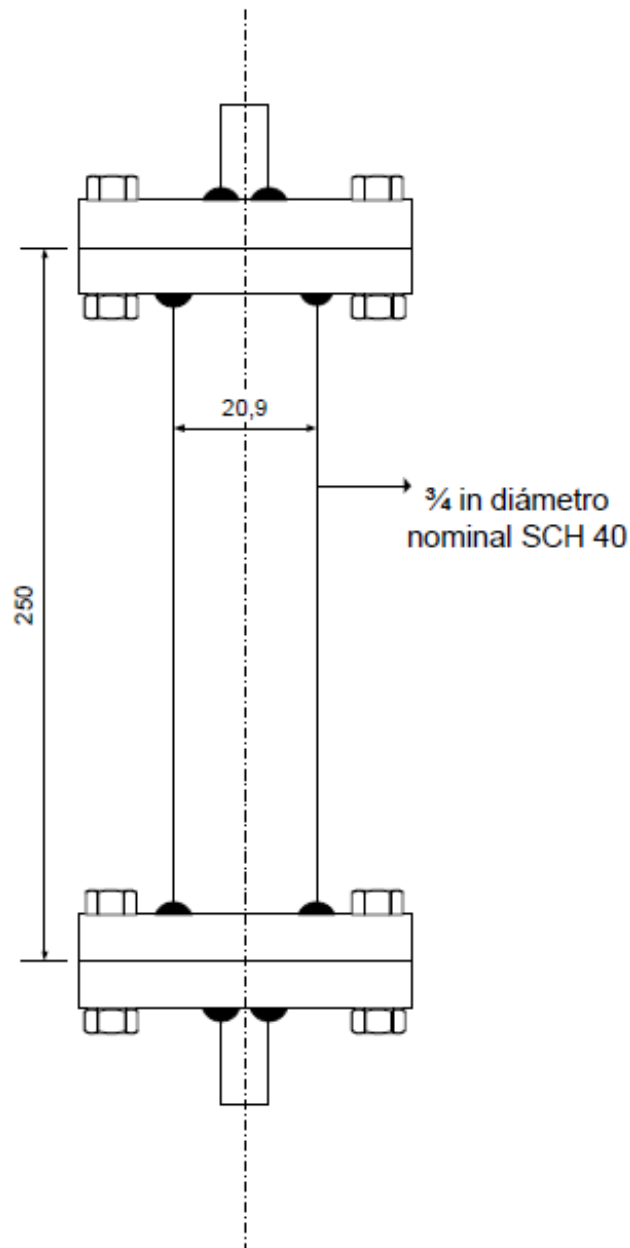


Figura 4.5: Dimensiones reactor secundario o de craqueo.

- e) **Filtro:** Todos los materiales del filtro están formados por acero inoxidable AISI 316 y está diseñado para soportar unas condiciones de 400 °C y 1,5 MPa. El filtro tiene unas dimensiones de 100 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro (el diseño es idéntico al del reactor secundario, salvo por la ausencia de placa distribuidora). Su interior se rellena con 2 gramos de lana de vidrio con el objetivo de retener partículas sólidas que se puedan generar durante el proceso (ya sean finas procedentes del reactor de pirólisis, no retenidas en el ciclón, como partículas de coque que puedan generarse en el reactor de craqueo). El filtro está situado a la salida del reactor secundario y la resistencia eléctrica con la que se calorífuga tanto el filtro como la conexión de enlace es de 428 W.

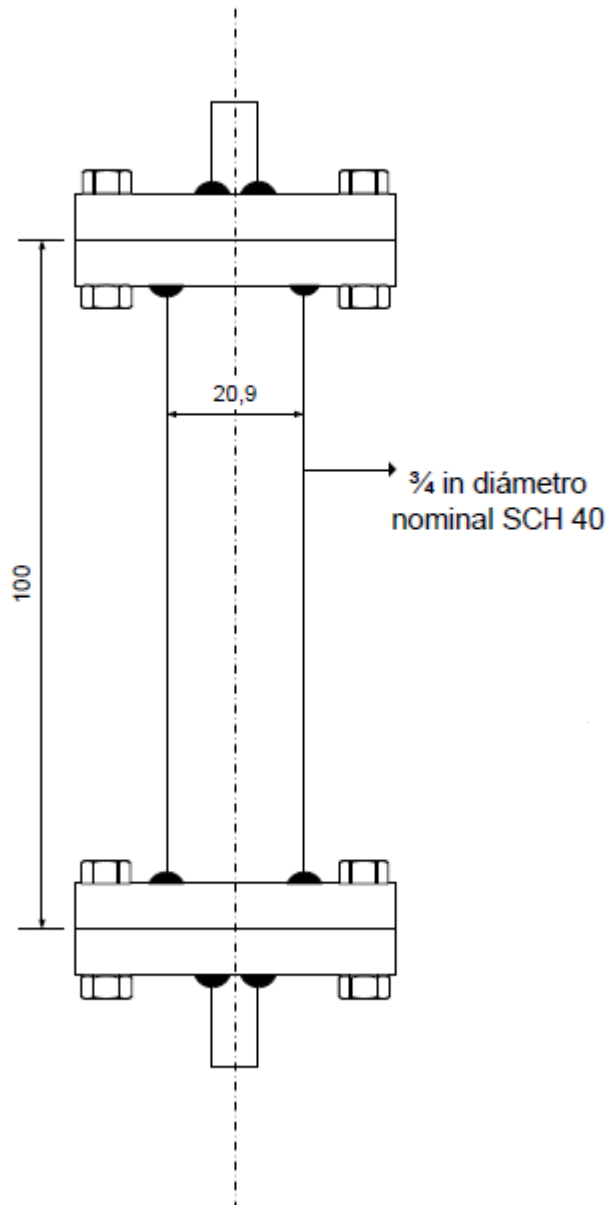


Figura 4.6: Dimensiones filtro.

El caudal de gas inerte (N_2 5.0) se ajusta por acción de una válvula de aguja y la lectura del mismo se efectúa por medio de un caudalímetro másico (Sensirion CMOSens® EM1), cuyo rango de medición es $0-20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ NTP}^4$. Por otra parte la presión del sistema se controla manualmente gracias a la acción de un regulador de presión aguas abajo (*back pressure regulator*, BPR) de la marca Swagelok, con un rango de presión de 0-1,7 MPa y con un coeficiente de válvula (C_v) de 0,2. En la parte de presión atmosférica, un rotámetro da la lectura del caudal de gas. Como medida de seguridad ante una eventual sobrepresión, se dispone de una válvula de seguridad de muelle (tarado a 1,5 MPa) que está colocada aguas arriba del reactor de pirólisis.

Los gases a la salida del BPR circulan por una trampa de condensados (con hielo depositado en un recipiente Dewar) donde se retiene el agua y la fracción líquida condensable (alquitranes). El gas a la salida de la trampa atraviesa un filtro de algodón para retener los aerosoles. A la salida de este filtro el gas es evacuado al exterior del edificio por acción de una campana extractora. Para la toma de muestras de gas se dispone de bolsas de Tedlar de 1 dm³ de capacidad.

Los valores de caudal de nitrógeno, presión manométrica (medida mediante un transductor) y temperatura (del gas a la salida del precalentador, del lecho de partículas en el reactor de pirólisis, del gas a la salida del ciclón y del lecho del reactor de craqueo) se registran en continuo por medio de un sistema de adquisición de datos conectado a un PC que ha sido desarrollado por parte del Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

Como elemento de seguridad se ha instalado un detector de monóxido de carbono MSA Ultima XE, con una rango de medición de 0-100 ppm_v de CO. El detector está colocado en la pared del laboratorio, junto a la planta de pirólisis.

4.3.2 Procedimiento experimental

A continuación se describe la sistemática adoptada para la realización de los experimentos de pirólisis. Como etapa previa, es necesario el montaje de todos los elementos de la planta (ver más detalles en el ANEXO I)

1. Se abre el reactor de pirólisis y se introducen 75 g de alperujo. Se ha elegido esta masa inicial para asegurar que el lecho de partículas (con una densidad aparente de $380,6 \text{ kg m}^{-3}$) ocupe aproximadamente un tercio del volumen total del reactor. Posteriormente se procede a cerrar el reactor y a colocarlo en su lugar. Simultáneamente se sitúa el precalentador en la parte inferior del reactor primario y se ajustan las conexiones.
2. Se conecta el ciclón a la salida del reactor primario.
3. Se procede a abrir el reactor secundario o de craqueo y en él se introduce el sólido poroso. La masa necesaria varía en función del material poroso utilizado. En los experimentos realizados con alúmina se introdujeron 51,95 g de este sólido poroso, en los realizados con carbón activado 30 g, mientras que en los experimentos realizados combinando ambos sólidos porosos (al 50 %) se introdujeron 25,975 g de alúmina y 15 g de carbón activado. Una vez introducido el material poroso se cierra el reactor de craqueo y se coloca después del ciclón.
4. Se abre el filtro y en su interior se introducen aproximadamente 1,5 g de lana de vidrio. Una vez cerrado el filtro, se conecta a la salida del reactor secundario.
5. A la salida del filtro se incorpora un regulador de presión (BPR), con el que se controla manualmente la presión del sistema.
6. Se comprueba que todas las conexiones (todas ellas de máxima calidad⁵ para asegurar un comportamiento estanco a presión) están apretadas y los componentes puestos en orden, es decir, precalentador-reactor primario-ciclón-reactor secundario-filtro-BPR.
7. Una vez conectado todo en su sitio es necesario realizar una prueba de estanqueidad mediante el uso de un burbujímetro de jabón (de los que se emplean en cromatografía de gases para ajustar los caudales de gas portador). Para ello se compara la lectura del caudalímetro másico (situado al inicio del recorrido de gas) y la del burbujímetro. La lectura del burbujímetro debe recalcularse para expresar el volumen en condiciones normales mediante la expresión siguiente:

$$\text{Caudal de } N_2 (\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{NTP}) = \text{Caudal de } N_2 (\text{cm}^3 \text{min}^{-1}) \frac{273}{T_{\infty}} \quad (5)$$

Donde T_{∞} corresponde a la temperatura ambiente del laboratorio en grados Kelvin. En el caso de que los dos valores de caudal coincidan, se da la prueba por superada.

8. A continuación se procede a completar la instalación de la planta con la parte de vidrio. A la salida del BPR se conecta una trampa de líquidos. Conectada a la trampa se situará la columna de vidrio, que irá sujeta al rotámetro mediante un tubo de plástico. Por último, y en la parte superior del rotámetro, se encuentra la salida de los gases.

Una vez se ha montado el dispositivo experimental, se debe iniciar el calentamiento de las distintas partes de la planta. Éste se lleva a cabo de una manera sistemática que se describe a continuación.

1. Se empieza a calentar el reactor secundario, el filtro y el ciclón. Este calentamiento se realiza de manera paulatina, aumentando de 50 en 50 °C la temperatura de consigna del reactor secundario y de 25 en 25 °C la del filtro y la del ciclón. Este calentamiento inicial de los tres componentes nombrados es muy importante para evitar cualquier condensación de la fracción líquida y el craqueo de los alquitranes en el reactor secundario.
2. Cuando la temperatura exterior del reactor secundario es de 450 °C y la del filtro y ciclón de alrededor de 300 °C, se empieza a calentar el reactor primario y el precalentador.
3. Una vez que la temperatura interior del reactor primario ha alcanzado los 300 °C, se toma muestra de gas a la entrada y a la salida del reactor secundario. Este muestreo se irá sucediendo conforme aumente la temperatura del reactor primario en 50 °C, es decir, se tomarán muestras a los 350 °C, 400 °C, 450 °C, etc.

Una vez finalizado el experimento, se irán desmontando los diferentes elementos de la planta con el objetivo de cuantificar los resultados obtenidos en cuanto a la distribución de productos.

Así, la masa remanente en el reactor de pirólisis constituye la fracción sólida (biochar). La cuantificación de la fracción líquida total (agua + alquitranes) se obtiene por diferencia de pesada de todos los elementos que constituyen la zona fría (trampa, filtro de algodón y conexiones). Por último, la fracción gas se cuantifica teniendo en cuenta la composición de las diferentes muestras de gas y tras resolución de los respectivos balances de materia parciales de nitrógeno:

$$\dot{m}_{in}x_{in} = \dot{m}_{out}x_{out} \quad (6)$$

Donde \dot{m}_{in} y \dot{m}_{out} corresponden a los caudales másicos de nitrógeno a la entrada y a la salida, respectivamente, mientras x corresponde a la fracción másica de N_2 en el gas ($x_{in} = 1$ en todos los casos y x_{out} se deduce a partir del análisis del gas). De esta manera, es posible calcular varios valores de \dot{m}_{out} en función del tiempo, que tras su posterior integración permite estimar la masa total de más generado.

4.4. Métodos de Análisis

4.4.1. Análisis del gas

Las muestras de gas recogidas durante los experimentos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC). En concreto se ha utilizado un micro GC Varian CP-4900 de dos canales en paralelo. Cada uno de los canales es un GC independiente que consta de sistema de control neumático, inyector, columna y detector de conductividad térmica (TCD). A continuación se describen los diferentes componentes del cromatógrafo micro GC Varian CP-4900 y su mecanismo de funcionamiento. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran una imagen general del cromatógrafo y un esquema del funcionamiento del mismo, respectivamente.



Figura 4.7: Cromatógrafo VARIAN CP-4900.

Controladores de gas micro electrónicos (EGC)

El micro GC Varian CP-4900 tiene integrados unos reguladores Micro EGC que se pueden ajustar para obtener un control de la presión constante, lo que da lugar a un flujo constante a través del inyector, la columna y el detector. El rango de presión de los Micro EGC es entre 50 y 350 kPa. Esta presión establece un flujo continuo de gas portador de alrededor de 0,2-4,0 ml / min.

Inyector

El inyector tiene incorporado un loop de 10 μ l, el cual se llena de muestra gaseosa. La presión de la muestra debe estar entre 0-100 kPa y la temperatura de la muestra entre 5-40 °C \pm 5 °C. Una bomba de vacío extraerá la muestra de gas a través del loop y luego el inyector inyectará la muestra de gas desde el loop a la corriente de gas. Un tiempo de inyección típico es de 40 milisegundos (ms). Este es igual a un volumen medio de inyección de 200 nL. El tiempo de inyección se redondeará a un múltiplo de 5 ms.

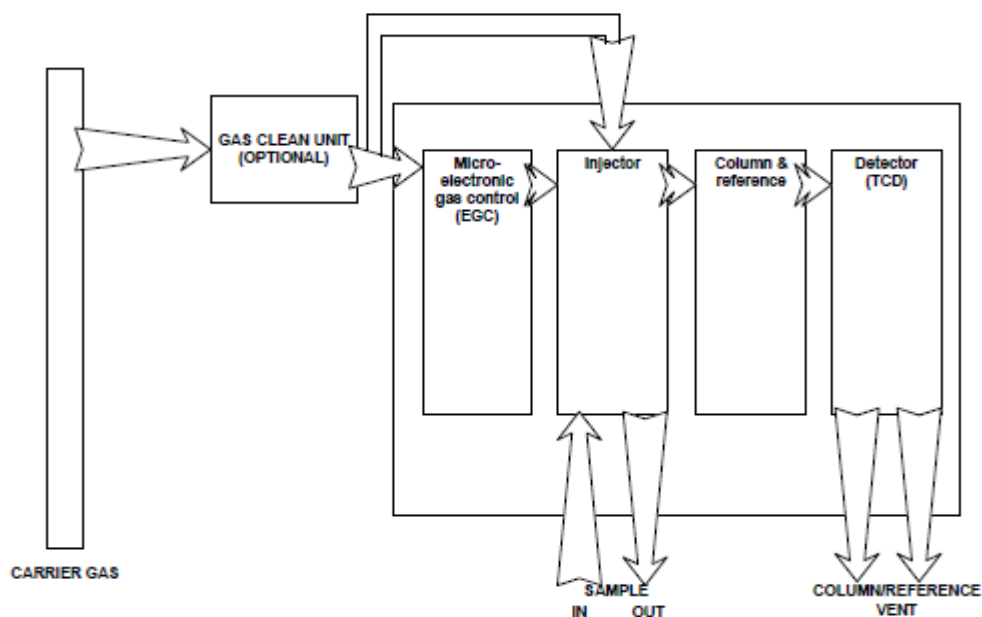


Figura 4.8: Esquema de funcionamiento del cromatógrafo VARIAN CP-4900.

Columna

El primer canal, que usa helio como gas portador, incorpora una columna PPQ 10, la cual es indicada para la separación de los siguientes gases: dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2). En el segundo canal, donde circula argón como gas portador, se halla una columna de tamices moleculares (molsieve 5 A), donde se separa: hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO).

Detector de conductividad térmica (TCD)

Cada uno de los dos canales del CP-4900 Micro-GC está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Este detector responde a la diferencia en la conductividad térmica entre el gas portador y los componentes de la muestra. Se basa en el cambio de conductividad que se produce cuando pasa el analito, tomando como referencia el gas inerte o gas portador. Así pues, el detector mantendrá una señal continua cuando solo transcurra por el mismo el gas portador, y se producirá un aumento de la señal cuando transcurra el analito. El aumento de la señal obtenida será proporcional a la concentración de analito en la muestra.

El detector de conductividad térmica (PASTO y JOHNSON, 2003) consta de cuatro filamentos, que al calentarse actúan como resistencias de un puente de Wheatstone, instrumento que permite medir tanto corriente alterna o continua. Dos de dichos filamentos están en contacto con la corriente del gas portador, y los otros dos, están en contacto con la corriente de gas portador más los analitos de la muestra (gas eluido). Los filamentos del gas portador proporcionan una señal continua, que será la señal de referencia. Cuando en los filamentos del gas eluido, se produce una diferencia de conductividad térmica y se produce la variación de la señal.

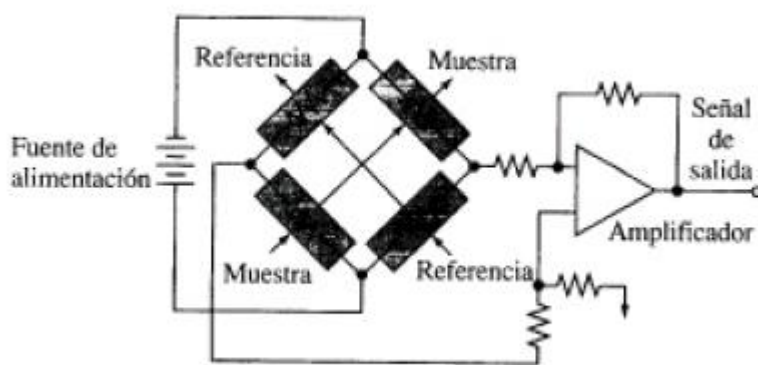


Figura 4.9: Esquema de funcionamiento del detector de conductividad térmica (TCD).

Ambas columnas poseen la opción de Backflush. El backflush es una técnica avanzada de ventilación, que se utiliza para evitar que ciertos compuestos lleguen a la columna analítica y al detector. La razón principal para la aplicación de esta técnica es mantener la columna analítica limpia y reducir el tiempo de análisis. Un sistema de backflush consiste en una precolumna y una columna analítica. Las dos columnas están acopladas mediante el llamado punto de presión, lo que hace posible invertir la dirección del flujo de gas portador a través de la precolumna a un tiempo programado, el "tiempo de reflujo".

El cromatógrafo dispone de una tarjeta de control y adquisición de datos conectada a un PC, que con el correspondiente software permite controlar todos los parámetros de funcionamiento (temperatura de la línea de muestra, temperatura del inyector, temperatura de la columna, tiempo de muestreo, tiempo de inyección, presión...), así como poder procesar los resultados obtenidos.

Tabla 4.4: .Parámetros de funcionamiento seleccionados para el análisis.

SAMPLE TIME	45 s
RUN TIME	100 s
SAMPLE LINE TEMPERATURE	100 °C
STABILIZING TIME	5 s

Antes de realizar la caracterización de los gases, es necesario llevar a cabo una limpieza o purga de las dos columnas que componen el cromatógrafo. La limpieza se lleva a cabo durante al menos 4 horas antes de empezar el análisis de la fracción gaseosa. Mediante esta limpieza, se busca obtener unos resultados los más fiables posibles, ya que se pueden quedar retenidos gases dentro de la columna, obteniendo unos resultados que pueden inducir a error. Para la realización de la purga, se establecen las siguientes condiciones para cada una de las columnas (Tabla 4.5):

Tabla 4.5: Condiciones de las dos columnas para la realización de la purga.

	CHANNEL A (PPQ 10)	CHANNEL B (Molsieve 5 A)
GAS PORTADOR	Helio	Argón
Tª COLUMNA	150 °C	180 °C
Tª INYECTOR	110 °C	110 °C
PRESIÓN INICIAL	150 KPa (Static)	200 KPa (Static)
DETECTOR	OFF	OFF

Una vez transcurrido el tiempo necesario para la purga de las dos columnas, se vuelven a modificar las condiciones con el objeto de poder realizar el análisis (Tabla 4.6).

Tabla 4.6: Condiciones de las dos columnas para la realización del análisis.

	CHANNEL A (PPQ 10)	CHANNEL B (Molsieve 5 A)
GAS PORTADOR	Helio	Argón
Tª COLUMNA	80 °C	110 °C
Tª INYECTOR	110 °C	110 °C
TIEMPO DE INYECCIÓN	60 ms	200 ms
TIEMPO DE BACKFLUSH	NA	0 s
PRESIÓN INICIAL	150 KPa (Static)	150 KPa (Static)
DETECTOR	AUTO	AUTO

Para la calibración del equipo se emplearon dos patrones con diferentes concentraciones de los gases que se desean cuantificar (Tabla 4.7). La calibración se ha realizado todos los días en los que se ha llevado a cabo el análisis.

Tabla 4.7: Concentraciones de los gases en los patrones.

PATRÓN	COMPONENTE	CONCENTRACIÓN (% vol.)	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	GAS PORTADOR
Patrón 1	CO ₂	10	0,545	Helio
	H ₂	10	0,590	Argón
	CO	10	1,360	Argón
	CH ₄	10	1,090	Argón
	N ₂	60	0,820	Argón
Patrón 2	C ₂ H ₂	10	0,632	Helio
	C ₂ H ₄	0,5	0,643	Helio
	C ₂ H ₆	0,5	0,691	Helio

El cromatógrafo absorbe gas de la muestra durante cuarenta y cinco segundos, y lo retiene en el loop antes del inyector. Una vez adquirida la cantidad de muestra a analizar, se abre el loop y se inyecta la muestra que será transportada por el gas portador, a una presión constante, durante el tiempo de inyección. Es muy importante que la presión sea constante, ya que una variación en la misma provocaría variaciones en los picos de analitos obtenidos. Este cromatógrafo consta de calefacción en la línea de muestra e inyectores con el objetivo de eliminar cualquier punto frío y evitando la posible condensación de humedad, para asegurar que la integridad de la muestra se mantiene. Junto al inyector se encuentra el horno, donde se calentará la muestra de gas hasta la temperatura deseada. Del horno, el gas circula por la fase estacionaria, que estará formada por una columna en la que en función de la temperatura los gases saldrán con mayor o menor rapidez.

De la representación de la señal proporcionada por el TCD con respecto al tiempo, se obtienen los picos de analito. Conocidos los tiempos de retención de cada analito se obtiene un análisis cualitativo de la muestra. Con los resultados obtenidos en la calibración se puede obtener la concentración de los gases en la muestra a analizar mediante la cuantificación del factor de respuesta área-concentración para cada sustancia. Además, el calibrado permite conocer el tiempo de retención de cada compuesto en la columna y facilita su detección en las muestras de gas.

4.4.2. Análisis de los condensados

Para el análisis de los condensados se ha llevado a cabo la valoración de Karl Fischer (más detalles en ANEXO II), para determinar el contenido en agua. El procedimiento se detalla a continuación:

Se recoge el contenido de la trampa (agua más alquitranes formados en el proceso de pirólisis) en un vial y se deposita en la nevera para su conservación. El día del análisis, es preciso filtrar la muestra líquida mediante filtros jeringa de teflón, obteniéndose el líquido a analizar.

Posteriormente se preparan los materiales para comenzar la valoración Karl Fischer. Se vierten 25 ml de metanol dentro del matraz redondo y lentamente se va añadiendo reactivo Karl-Fischer hasta viraje (color amarillo-naranja). Se considera que llega al punto de viraje cuando mantiene el color amarillo durante 10 segundos. Esta situación la consideramos punto cero.

Una vez que tenemos el denominado punto cero, se añaden 20 µl de agua (patrón) y dejamos caer lentamente reactivo hasta viraje. Anotamos el volumen de reactivo gastado.

Repetimos estos últimos pasos para la muestra de alperujo, es decir, se introducen 20 µl de muestra y se añade reactivo hasta viraje, anotando el volumen de reactivo gastado.

Una vez terminado, y antes de analizar la siguiente muestra, se debe desechar el contenido del matraz redondo y volver a repetir el procedimiento desde el inicio.

Para calcular el contenido de agua presente en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\% H_2O = \frac{V_{\text{reactivo gastado muestra}}}{V_{\text{reactivo gastado agua}}} \cdot 100 \quad (7)$$

4.5. Diseño de experimentos

Los experimentos se programaron mediante un diseño factorial 2^2 no replicado con adición de 3 puntos centrales para analizar los efectos estadísticamente representativos. Los factores analizados han sido la presión y la composición del lecho (alúmina y/o carbón activado); y como variable respuesta se ha analizado el rendimiento a gas (η_{gas}), la producción de alquitranes (η_{tar}), la composición del gas (y la variación másica de sus componentes tras el proceso de craqueo y reformado) y su poder calorífico inferior (PCI).

Al tratarse de un diseño no replicado se ha optado por la adición de tres réplicas en el punto central para lograr un doble objetivo: poder estimar la variabilidad experimental y, además, obtener una estimación preliminar de la curvatura (MONTGOMERY, 2004). De este modo, si tras analizar los datos se observara que el efecto cuadrático puro (curvatura) fuera estadísticamente representativo ($p\text{-valor} < 0,05$) implicaría que el modelo de regresión lineal no sería suficiente para describir la variabilidad experimental. Se debería recurrir a un modelo de respuesta superficial de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^j \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (8)$$

Donde y es la variable respuesta; β_0 , β_i , β_{ij} y β_{ii} son los coeficientes de regresión para el término constante, los términos lineales, el término de interacción y los términos cuadráticos respectivamente; mientras x_i y x_j son las variables independientes codificadas en el rango $[-1, +1]$.

Para la estimación de los parámetros β_{ii} , en el caso de observarse efecto de la curvatura, se debería realizar un diseño adicional (un diseño compuesto central) con la inclusión de 4 puntos axiales

De esta manera, el diseño 2^2 con adición de puntos centrales quedaría así:

Diseño 2^2 con adición de 3 puntos centrales

- Presión absoluta $\left\{ \begin{array}{l} -1: 0,1 \text{ MPa} \\ +1: 1 \text{ MPa} \end{array} \right.$
- Composición del lecho (% peso) $\left\{ \begin{array}{l} -1: \text{Carbón activado (0\%)} \\ +1: \text{Carbón activado (100\%)} \end{array} \right.$

En la Tabla 4.8 se muestra el diseño de experimentos final, que contiene tanto el nombre como el orden de los distintos experimentos realizados, además de las condiciones en las que se opera:

Tabla 4.8: Diseño de experimentos.

NOMBRE	COMPOSICIÓN DEL LECHO	PRESIÓN ABS. (MPa)	
ALP 1	Alúmina	0,1	(-1, -1)
ALP 2	Alúmina	1,1	(1, -1)
ALP 3	50% Alúmina + 50% Carbón activado	0,6	(0, 0)
ALP 4	50% Alúmina + 50% Carbón activado	0,6	(0, 0)
ALP 5	50% Alúmina + 50% Carbón activado	0,6	(0, 0)
ALP 6	Carbón activado	0,1	(-1, 1)
ALP 7	Carbón activado	1,1	(1, 1)

Todos los experimentos se llevaron a cabo manteniendo constante la velocidad superficial del N_2 en el interior del reactor de pirólisis en un valor de $0,015 \text{ m s}^{-1}$. Esta velocidad corresponde a un tiempo de residencia de la fase gas en el interior del reactor de 33 s. Se ha preferido mantener constante la velocidad en vez del caudal de N_2 para evitar el efecto no controlable de esta variable, ya que en trabajos previos (ANTAL ET AL., 1990; ANTAL y GRONLI, 2003) se reporta un efecto del caudal de gas inerte en el rendimiento de carbón vegetal. El caudal de N_2 medido en condiciones normales, se ha tenido que calcular para cada combinación de temperatura final y presión. La Tabla 4.9 muestra los valores de caudal establecidos para cada experimento.

Tabla 4.9: Valores de caudal utilizados en los experimentos.

P abs. (MPa)	T ^a (°C)	Caudal N_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ NTP)
0,1	500	417
0,6	500	2500
1,1	500	4170

El diseño de experimentos así como el posterior análisis estadístico de los datos se ha realizado mediante el uso del paquete RcmdrPlugin.DoE (GROEMPING, 2012) implementado en R (v. 3.0.0). El nivel de significancia para todas las pruebas de hipótesis ha sido del 5%.

5. Resultados y discusión

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en el ANEXO III, mientras que los resultados de los análisis estadísticos se presentan de manera pormenorizada en el ANEXO IV (tablas con los resultados de las pruebas de hipótesis y los gráficos de contorno correspondientes de las variables respuesta estudiadas).

5.1. Procesamiento de los datos experimentales

A continuación, se explica de manera detallada el procedimiento seguido a la hora de procesar los datos experimentales y calcular las variables objeto de estudio.

Cambios másicos en el reactor secundario (gas, tar y agua)

Para obtener la variación de gas en el reactor secundario, es necesario calcular la masa de gas que entra y sale del reactor secundario. La fracción gas se cuantifica teniendo en cuenta la composición de las diferentes muestras de gas y tras resolución de los respectivos balances de materia parciales de N₂.

$$\dot{m}_{inR1} \cdot x_{inR1} = \dot{m}_{inR2} \cdot x_{inR2} = \dot{m}_{outR2} \cdot x_{outR2} \quad (9)$$

Donde \dot{m}_{in} y \dot{m}_{out} corresponden a los caudales másicos de nitrógeno a la entrada y a la salida de sus correspondientes reactores respectivamente; mientras x corresponde a la fracción másica del N₂ en el gas ($x_{inR1} = 1$ en todos los casos, x_{inR2} y x_{outR2} se deducen a partir del análisis del gas). De esta manera es posible calcular varios valores de \dot{m}_{inR2} y \dot{m}_{outR2} para diferentes tiempos. La posterior integración de la curva caudal vs. tiempo mediante el método de los trapecios permite estimar la masa de gas a la entrada y a la salida del reactor secundario. Una vez obtenidas, la variación de gas se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta_{gas} = m_{gas\ out} - m_{gas\ in} \quad (10)$$

Para el cálculo de los alquitranes craqueados y de la variación de agua en el reactor secundario, las masas de tar y de agua a la salida son datos obtenidos experimentalmente, sin embargo; se desconocen las respectivas masas de entrada, por lo que es necesario calcularlas. Con el objetivo de conocer la masa de tar y de agua que entran al reactor secundario, se resuelven primeramente los respectivos balances de materia elementales de C e H para únicamente el reactor de pirólisis. Tras su resolución se obtienen las fracciones másicas de C e H en el tar (x_{Htar} y x_{Ctar}). Esta composición elemental del tar se supone constante a lo largo del experimento, ya que en el rango de temperaturas de trabajo la naturaleza del tar producido mediante pirólisis no sufre cambios significativos (LOPEZ et al., 2010).

$$m_{biomasa} \cdot x_{Cbio} = m_{char} \cdot x + m_{gas} \cdot x_{Cgas} + m_{tar} \cdot x_{Ctar} \quad (11)$$

$$m_{biomasa} \cdot x_{Hbio} = m_{char} \cdot x_{Hchar} + m_{gas} \cdot x_{Hgas} + m_{tar} \cdot x_{Htar} + m_{agua} \cdot x_{Hagua} \quad (12)$$

Conocida la composición elemental del tar, y tras la resolución de los respectivos balances de materia elementales al reactor primario, se obtienen las masas de tar y agua a la entrada del reactor secundario (m'_{tar} y m'_{agua}).

$$m_{biomasa} \cdot x_{Cbio} = m_{char} \cdot x_{Cchar} + m'_{gas} \cdot x_{Cgas} + m'_{tar} \cdot x_{Ctar} \quad (13)$$

$$m_{biomasa} \cdot x_{Hbio} = m_{char} \cdot x_{Hchar} + m'_{gas} \cdot x_{Hgas} + m'_{tar} \cdot x_{Htar} + m'_{agua} \cdot x_{Hagua} \quad (14)$$

Una vez obtenidas, las variaciones de tar y de agua en el reactor secundario se calculan mediante las siguientes fórmulas:

$$\Delta tar = m'_{tar} - m_{tar} \quad (15)$$

$$\Delta agua = m_{agua} - m'_{agua} \quad (16)$$

Cambios másicos en el reactor secundario (H_2 , CO_2 , CH_4 y CO)

A partir de los datos de composición de las diferentes muestras de gas, se calculan los porcentajes en volumen medios (en base seca y libre de N_2) para cada compuesto, en cada uno de los experimentos, tanto a la entrada como a la salida del reactor secundario.

Una vez obtenidos los porcentajes en volumen medios de los diferentes compuestos objeto de estudio, se calculan sus correspondientes fracciones másicas (x) multiplicando a cada uno por su peso molecular y dividiéndolo para la masa molar promedio de la mezcla. Las masas de cada uno de los compuestos a la entrada y a la salida, se obtienen multiplicando su correspondiente fracción másica por la masa de gas calculada previamente. Una vez obtenidas, la variación en masa se calcula restando la masa de entrada del compuesto a la de salida.

$$m_{comp out} = x_{comp out} \cdot m_{gas out} \quad (17)$$

$$m_{comp in} = x_{comp in} \cdot m_{gas in} \quad (18)$$

$$\Delta comp = m_{comp out} - m_{comp in} \quad (19)$$

Poder Calorífico Inferior del gas

El poder calorífico de un combustible queda definido por el número de unidades de calor liberadas por unidad de masa o de volumen del combustible, quemada en un calorímetro en condiciones previamente establecidas. En este proyecto concretamente, al tratarse de combustibles gaseosos, la variable de estudio es el poder calorífico inferior (PCI) por unidad de volumen, medido en condiciones normales y se expresa en KJ m^{-3} (NTP). El PCI es la cantidad de calor liberada por un combustible sin incluir el calor latente del agua formada por la combustión del hidrógeno contenido en el combustible.

A partir de los de PCI tabulados de los diferentes compuestos y de sus correspondientes porcentajes en volumen medios (en base seca y libre de N_2), se calcula el PCI del gas a la entrada y a la salida del reactor secundario.

Tabla 5.1: PCI tabulados de los diferentes compuestos (Fuente: NIST Chemistry WeebBook).

COMPUESTO	PCI (KJ m^{-3} NTP)
C_2H_4	59050
C_2H_6	63744
H_2	10780
CH_4	35810
CO	12630

5.2. Análisis estadístico

A continuación se exponen y se discuten los resultados más significativos del análisis estadístico de las variables respuesta estudiadas.

Alquitranes craqueados

Los resultados obtenidos para la masa de alquitranes craqueados en el reactor secundario (Δtar) muestran que ni el efecto de la presión, ni el efecto del material del lecho son estadísticamente significativos. No obstante, la no significancia de los parámetros del modelo y el pobre grado de ajuste de éste ($R^2 \text{ adj} = 0,3013$) pueden ser debidos al elevado error experimental observado en el punto central (Figura 5.1). En general, por lo que respecta a la generación de alquitranes, los valores han sido relativamente bajos, especialmente para los experimentos realizados a mayor presión. Los resultados del análisis estadístico de esta variable respuesta se muestran en la Tabla 5.2.:

Tabla 5.2: Resultados del análisis estadístico para la variable Δtar .

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LINEAL					
	EFEECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
	Constante	6,0443	0,3374	17,92	0,000
	Presión (A)	0,5265	0,2633	0,59	0,597
	Sólido poroso (B)	0,5737	0,2868	0,64	0,566
	Interacción	1,9610	0,9805	2,20	0,115
	Curvatura				0,725
	R ²	0,6507	R ² adj	0,3013	

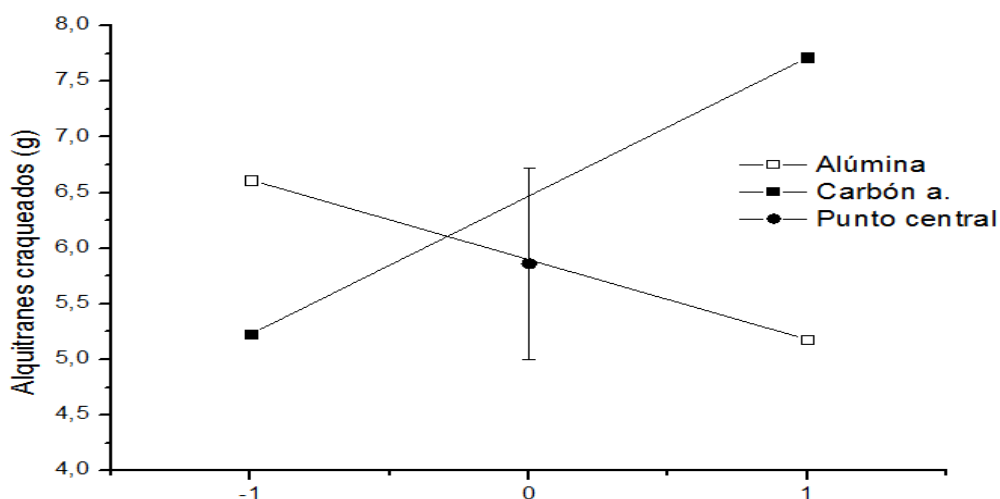


Figura 5.1: Gráfico de efectos para la variable Δtar .

Variación de agua

En el reactor secundario siempre se produce una disminución de la masa de agua y los resultados obtenidos muestran un efecto favorable estadísticamente representativo de la presión, es decir, esta disminución es mayor cuanto mayor es la presión. Se observa que el sólido poroso utilizado no tiene un efecto estadísticamente representativo, aunque para este factor, el p-valor está próximo al nivel de significancia del 5%. Mediante la adición de réplicas en el punto central se detectó que el efecto de la curvatura es estadísticamente representativo, hecho que se traduce en que el modelo lineal no es lo suficientemente válido para describir la dependencia de la variable respuesta con respecto a los factores estudiados. La determinación de los parámetros del modelo de segundo orden correspondientes a los términos cuadráticos no es posible, ya que se necesitan tres niveles para cada factor. Para ello, es necesaria la realización de un nuevo diseño experimental (un diseño compuesto central, por ejemplo).

Tabla 5.3: Resultados del análisis estadístico para la variable Δ_{agua} .

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LINEAL					
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
Constante		-7,635	0,5029	-15,18	0,004
Presión (A)	-6,283	-3,141	0,5029	-6,25	0,025
Sólido poroso (B)	-3,739	-1,869	0,5029	-3,72	0,065
Interacción	-3,583	-1,791	0,5029	-3,56	0,071
Curvatura		-3,081	0,7682	-4,01	0,057
R ²	0,9761	R ² adj		0,9282	

Variación de gas

Por lo que respecta a la variación de gas en el reactor secundario (ΔGas), se ha observado una influencia significativa de los dos factores estudiados y de su interacción. Un aumento de la presión y la utilización de carbón activado en el lecho del reactor de craqueo favorecen la producción de gas en el reactor secundario. Este aumento en la variación de gas viene acompañado de un descenso significativo en la producción de agua. En este caso el efecto de la curvatura es estadísticamente representativo, por lo que el modelo lineal no es lo suficientemente válido para describir la dependencia de la variable respuesta con respecto a los factores estudiados. Es necesaria la ampliación del diseño experimental para la determinación de los parámetros de segundo orden correspondientes a los términos cuadráticos.

Tabla 5.4: Resultados del análisis estadístico para la variable Δgas .

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LINEAL					
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
Constante		13,161	0,08627	152,56	0,000
Presión (A)	5,094	2,547	0,08627	29,52	0,001
Sólido poroso (B)	5,725	2,862	0,08627	33,18	0,001
Interacción	7,161	3,580	0,08627	41,50	0,001
Curvatura		3,290	0,13178	24,96	0,002
R ²	0,9995		R ² adj	0,9986	

Variación de H_2

Los resultados obtenidos para la variación en masa de H_2 en el reactor de craqueo muestran un efecto favorable de ambos factores y de su interacción, tal como indica el gráfico de contorno correspondiente al modelo estimado (Figura 5.2), que en este caso no incluye términos cuadráticos, ya que la curvatura no ha sido significativa. Del gráfico de contorno obtenido se deduce que para niveles altos de los dos factores estudiados se obtiene la mayor producción de hidrógeno en el reactor secundario. Una posible justificación de este resultado podría ser que el exceso de agua formada en las reacciones de metanización debido al aumento de presión (efecto esperado según el principio de Le Chatelier), y la utilización de carbón activado provoquen un desplazamiento de las reacciones de intercambio y gasificación hacia la formación de H_2 , al aumentar la concentración de los reactivos.

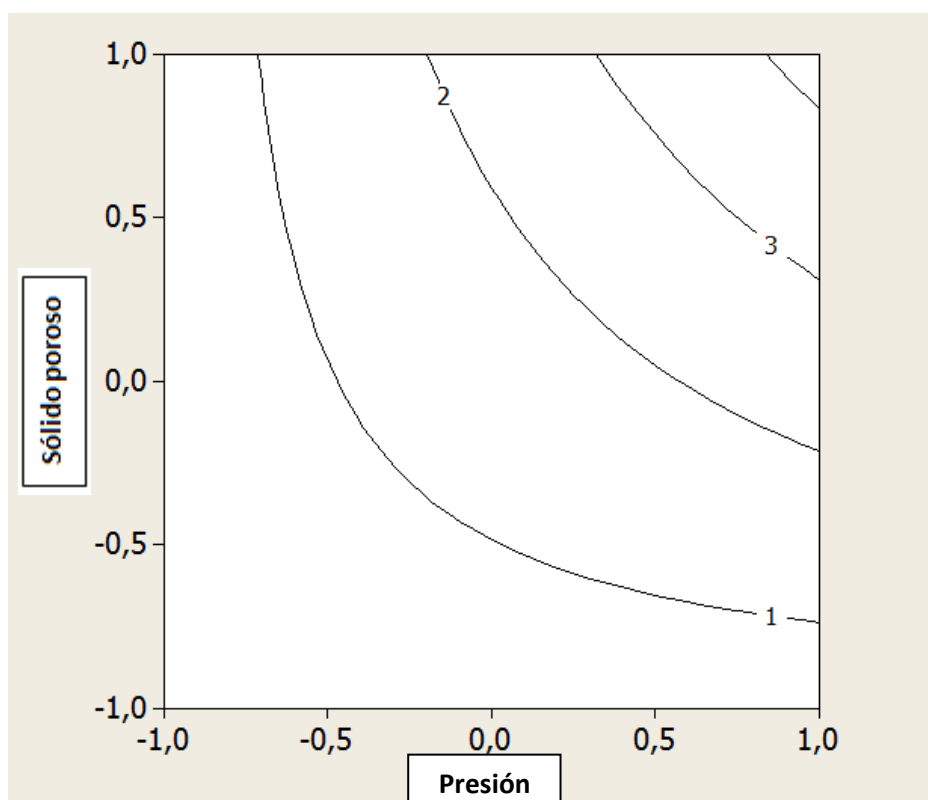


Figura 5.2: Gráfico de contorno para la variable ΔH_2 (modelo lineal).

Variación de CO

Los resultados obtenidos para la variación en masa de CO muestran un efecto favorable estadísticamente significativo del material utilizado en el lecho, es decir, la utilización de carbón activado como sólido poroso favorece la producción de CO en el reactor secundario. Este es un resultado totalmente esperado, ya que coincide con los resultados obtenidos previamente. Estos resultados indican que algunos gases combustibles, especialmente el CO, pueden ser obtenidos selectivamente debido a la influencia del carbón activado en la descomposición de alquitranes a elevada temperatura (CHAIWAT et al., 2010). Este hecho puede deberse a que parte del carbón activado reacciona favoreciendo las reacciones de Boudouard y de Gasificación hacia la formación de CO. También se observa un efecto de la interacción estadísticamente representativo, la producción de CO mediante la utilización de carbón activado en el reactor secundario aumenta con la presión. Una posible justificación de este resultado podría ser que el exceso de agua formada en las reacciones de metanización, debido al aumento de presión (efecto esperado según el principio de Le Chatelier), provoque un desplazamiento de la reacción de gasificación hacia la formación de CO.

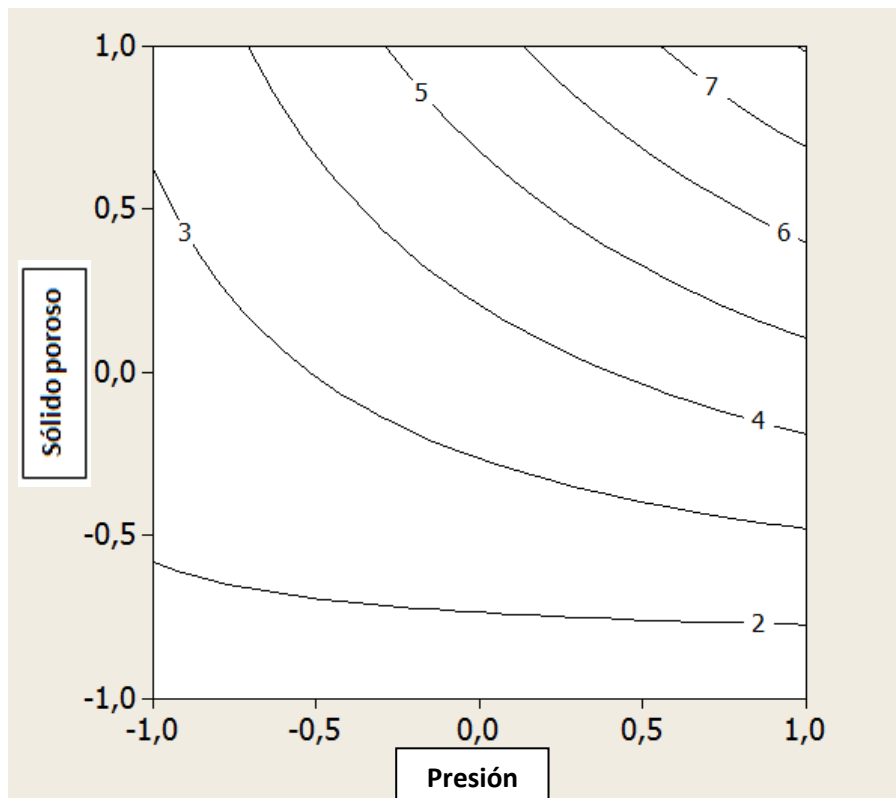


Figura 5.3: Gráfico de contorno para la variable ΔCO (modelo lineal).

Variación de CO₂

El análisis estadístico para la variación en masa de CO₂ muestra un efecto favorable estadísticamente significativo de la presión y de la interacción de ambos factores. La variación de CO₂ es máxima para niveles medios y altos de los dos factores estudiados, es decir, la variación de CO₂ en el reactor secundario se ve favorecida con la utilización de carbón activado a presión elevada. En este caso el efecto de la curvatura es estadísticamente significativo, por lo que el modelo lineal no es lo suficientemente válido para describir la dependencia de la variable respuesta con respecto de los factores estudiados. En la Tabla 5.5 se resume el análisis estadístico de la variable respuesta ΔCO_2 :

Tabla 5.5: Resultados del análisis estadístico para la variable ΔCO_2 .

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL					
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
Constante		7,4092	0,1364	54,32	0,000
Presión (A)	1,7524	0,8762	0,1364	6,42	0,023
Sólido poroso (B)	0,3954	0,1977	0,1364	1,45	0,284
Interacción	2,9604	1,4802	0,1364	10,85	0,008
Curvatura		2,6617	0,2084	12,77	0,006
R ²	0,9939	R ² adj		0,9816	

Variación de CH_4

Los resultados obtenidos para la variación en masa de CH_4 muestran que ni la presión ni el efecto del sólido poroso utilizado tienen efectos estadísticamente significativos (aunque para este último factor el p-valor está próximo al nivel de significancia del 5%). Si que se observa, en cambio, un efecto favorable de la interacción de ambos factores estadísticamente representativo. Del gráfico de contorno obtenido se deduce que para niveles altos de los dos factores estudiados se obtiene la mayor producción de metano en el reactor secundario. Una posible justificación del efecto del sólido poroso podría ser que, como consecuencia de la utilización de carbón activado se produce un aumento de las concentraciones de los reactivos, lo que provoca un desplazamiento del equilibrio de las reacciones de metanización hacia la formación de metano. También la presión favorece muy significativamente la formación de metano según el principio de Le Chatelier.

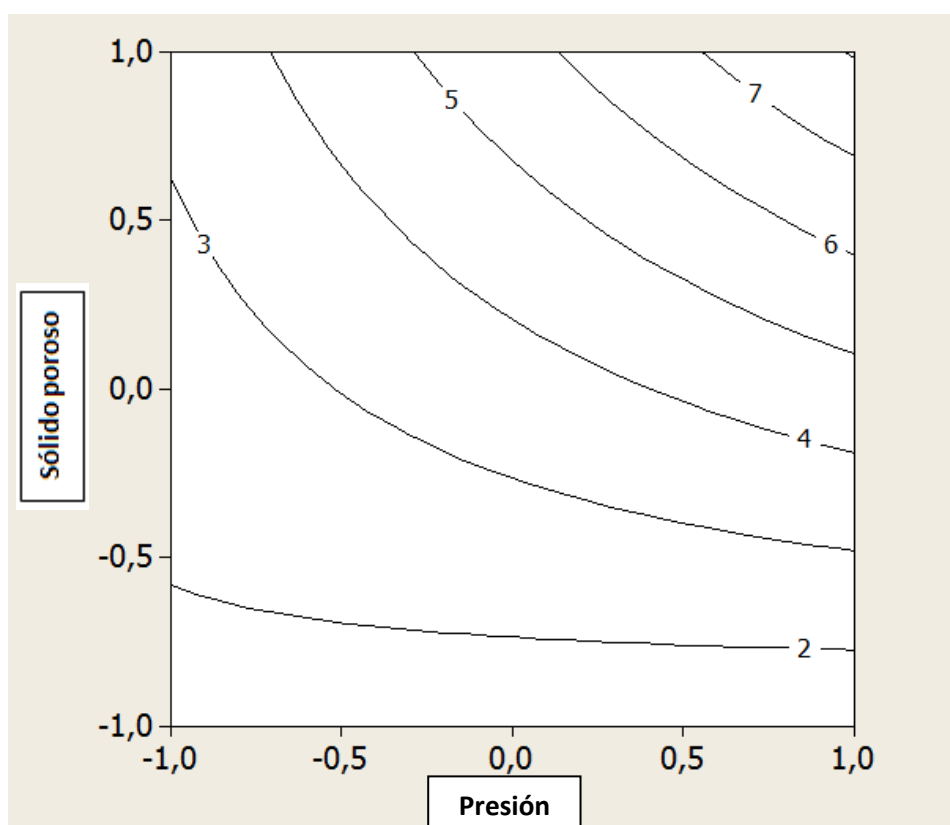


Figura 5.4: Gráfico de contorno para la variable ΔCH_4 (modelo lineal).

PCI del gas

Un aspecto importante es el valor de la potencia calorífica del gas obtenido, máxime si el destino final de este gas es su uso como combustible. Por ello, se ha elegido el PCI del gas a la salida del reactor secundario como variable respuesta objeto de análisis estadístico. Por lo que respecta al poder calorífico del gas, no se ha observado ninguna influencia significativa de los dos factores estudiados. En general, los valores obtenidos muestran un poder calorífico más que aceptable del gas (11000-12000 KJ m⁻³ (NTP)), lo que sostiene la posibilidad de su aprovechamiento térmico.

Tabla 5.6: Resultados del análisis estadístico para la variable *PCI del gas*.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LINEAL					
	EFEECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
Constante		12038,0	320,5	37,56	0,001
Presión (A)	-315,0	-157,5	320,5	-0,49	0,672
Sólido poroso (B)	395,3	197,6	320,5	0,62	0,600
Interacción	805,4	402,7	320,5	1,26	0,336
Curvatura		-749,9	489,6	-1,53	0,265
R ²	0,6945		R ² adj	0,0835	

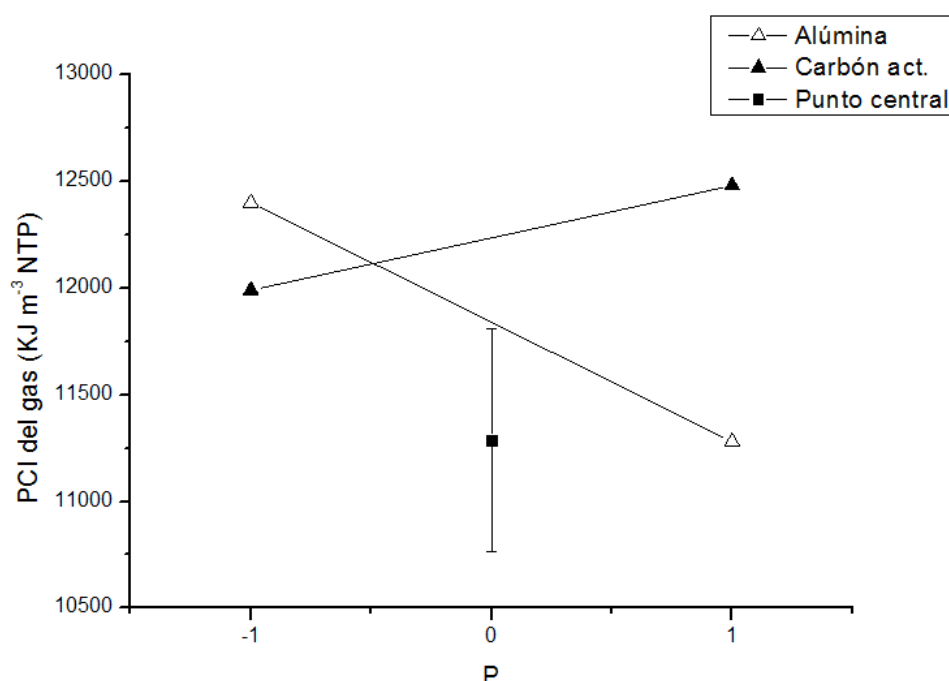


Figura 5.5: Gráfico de efectos para la variable *PCI del gas*.

5.3. Cálculo de las composiciones en el equilibrio

La simulación del craqueo térmico llevado a cabo en el reactor secundario se realizó mediante el simulador de procesos ASPEN HYSYS V7.0 – aspenONE, basada en la suposición de que el equilibrio químico es alcanzado. El principal objetivo de este estudio es comparar las composiciones experimentales, obtenidas a la salida del reactor de craqueo, con sus respectivas composiciones del equilibrio, e ilustrar así el grado en que el equilibrio químico es alcanzado en cada uno de los experimentos realizados.

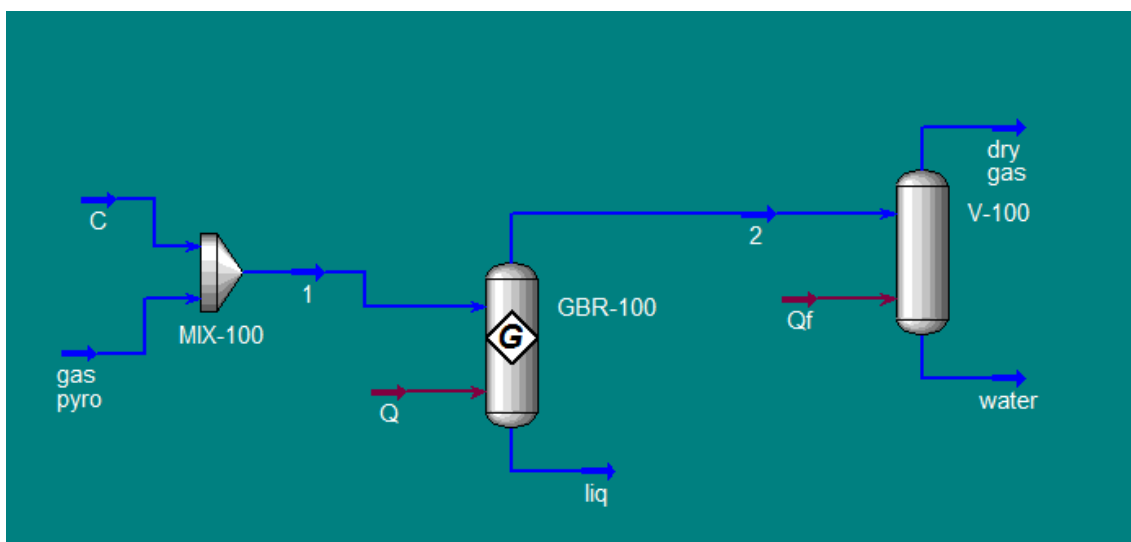


Figura 5.6: Simulación del craqueo térmico llevada a cabo con ASPEN HYSYS.

Debido a la complejidad del mecanismo de reacción y el gran número de reacciones que participan en el craqueo de alquitranes, el uso de cálculos de equilibrio químico es un método adecuado para examinar la distribución de productos y tiene la ventaja de que no refleja la dependencia del tiempo del proceso. Estos cálculos de equilibrio químico se basan en la minimización de la energía libre de Gibbs y predicen la composición final, bajo el supuesto de que haya transcurrido el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. En este trabajo, la composición final a la salida del reactor secundario se limita a incluir sólo las siguientes especies gaseosas: CO, CO₂, H₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ y CH₄. Esto reduce de forma significativa el número de reacciones químicas que se consideran durante el proceso de minimización.

Para esta simulación es necesario introducir los datos de composición de la corriente de alimentación al reactor de craqueo y las condiciones de operación de los diferentes experimentos. La composición de la corriente de entrada al reactor secundario se calculó mediante una hoja de cálculo Excel para cada uno de los experimentos realizados. Para ello, es necesario determinar previamente el porcentaje en volumen de agua medio en el gas de entrada.

Se calculó la fracción másica de hidrógeno elemental en la corriente de entrada al reactor aplicando la siguiente expresión:

$$x_{Hgas*} = \frac{m_{biomasa} \cdot x_{Hbiomasa} - m_{char} \cdot x_{Hchar}}{m_{biomasa} - m_{char}} \quad (20)$$

La expresión anterior se obtiene fácilmente de la combinación del balance de materia global y del balance de materia elemental de hidrógeno al reactor primario.

$$m_{biomasa} = m_{char} + m_{gas*} \quad (21)$$

$$m_{biomasa} \cdot x_{Hbiomasa} = m_{char} \cdot x_{Hchar} + m_{gas*} \cdot x_{Hgas*} \quad (22)$$

Se calculó la fracción másica de hidrógeno elemental en la corriente de entrada al reactor pero esta vez como la suma de las fracciones másicas elementales de H (en base húmeda) de cada uno de los compuestos presentes en la corriente de entrada al reactor:

$$x'_{Hgas*} = \frac{x_{C_2H_4}}{28} \cdot 4 + \frac{x_{C_2H_6}}{30} \cdot 6 + \frac{x_{H_2}}{2} \cdot 2 + \frac{x_{CH_4}}{16} \cdot 4 + \frac{x_{H_2O}}{18} \cdot 2 \quad (23)$$

Mediante el uso de la herramienta Solver del Excel se obtuvo el porcentaje medio en volumen de agua en el gas a la entrada del reactor secundario, minimizando la diferencia entre las dos fracciones másicas de hidrogeno elemental calculadas ($x_{Hgas*} - x'_{Hgas*}$). A partir de este dato y de los porcentajes en volumen medios obtenidos de los datos de composición de las diferentes muestras de gas tomadas a la entrada del reactor, se calcularon las correspondientes fracciones en masa en base húmeda de los diferentes compuestos presentes en el gas. Estas fracciones másicas son los datos introducidos como composición de la corriente de alimentación del reactor de craqueo para la simulación en Hysys.

La simulación con Hysys además de calcular la composición del gas en el equilibrio (% en volumen en base seca y libre de N₂) para las condiciones establecidas también predice los efectos del sólido poroso utilizado y de la presión en la composición a la salida del reactor de craqueo.

Los resultados de la simulación muestran que durante el craqueo térmico llevado a cabo en el reactor secundario la concentración de dióxido de carbono se reduce hasta concentraciones cercanas a las del equilibrio. En los experimentos realizados con alúmina exclusivamente se han obtenido las mayores concentraciones de este compuesto a la salida del reactor, tanto experimentales como teóricas, pero con la utilización de carbón activado disminuye su concentración.

Las concentraciones experimentales obtenidas de etano, etileno y acetileno se encuentran muy próximas a las de equilibrio calculadas por Hysys y se observa que su concentración durante el craqueo térmico para todas las condiciones ensayadas se reduce hasta cantidades traza.

Con respecto a la concentración de hidrógeno, los resultados obtenidos con Hysys muestran que su concentración aumenta considerablemente durante el craqueo térmico hasta alcanzar niveles aproximadamente del 50%. Estas concentraciones teóricas son bastante similares a las obtenidas experimentalmente, excepto en los experimentos realizados con alúmina o con carbón activado a baja presión en los que las concentraciones obtenidas son inferiores a las de equilibrio.

Resulta llamativo que en todos los experimentos las concentraciones de metano obtenidas experimentalmente son considerablemente mayores a las calculadas por Hysys en el equilibrio. La simulación con Hysys muestra que las concentraciones de metano disminuyen drásticamente durante el craqueo catalítico, sin embargo en la práctica la formación de metano está favorecida y su concentración disminuye ligeramente o incluso aumenta en algunos casos.

En los experimentos realizados a baja presión la concentración de CO experimental se encuentra próxima a la concentración de equilibrio, sin embargo, al aumentar la presión las concentraciones de CO se alejan de la composición de equilibrio. Se observa que tanto experimental como teóricamente la utilización de carbón activado aumenta la concentración de CO, coincidiendo con los resultados obtenidos previamente por CHAIWAT et al., 2010.

En resumen, los resultados de la simulación con Hysys predicen que en las condiciones de trabajo operadas, el gas a la salida del reactor de craqueo muestra una composición rica en H_2 , CO y CO_2 , una concentración bastante inferior de CH_4 , mientras que el C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 sólo se encuentran presentes en cantidades traza. En la práctica, las composiciones se encuentran bastante próximas al equilibrio, excepto para el metano en el que las concentraciones obtenidas experimentalmente son considerablemente mayores a las calculadas por Hysys.

A continuación se presentan las gráficas con las concentraciones medias, teóricas y experimentales, obtenidas para cada experimento. En la gráfica 5.14 se representa para las condiciones óptimas de operación, la evolución de dichas concentraciones con las muestras de gas tomadas a diferentes temperaturas del reactor primario.

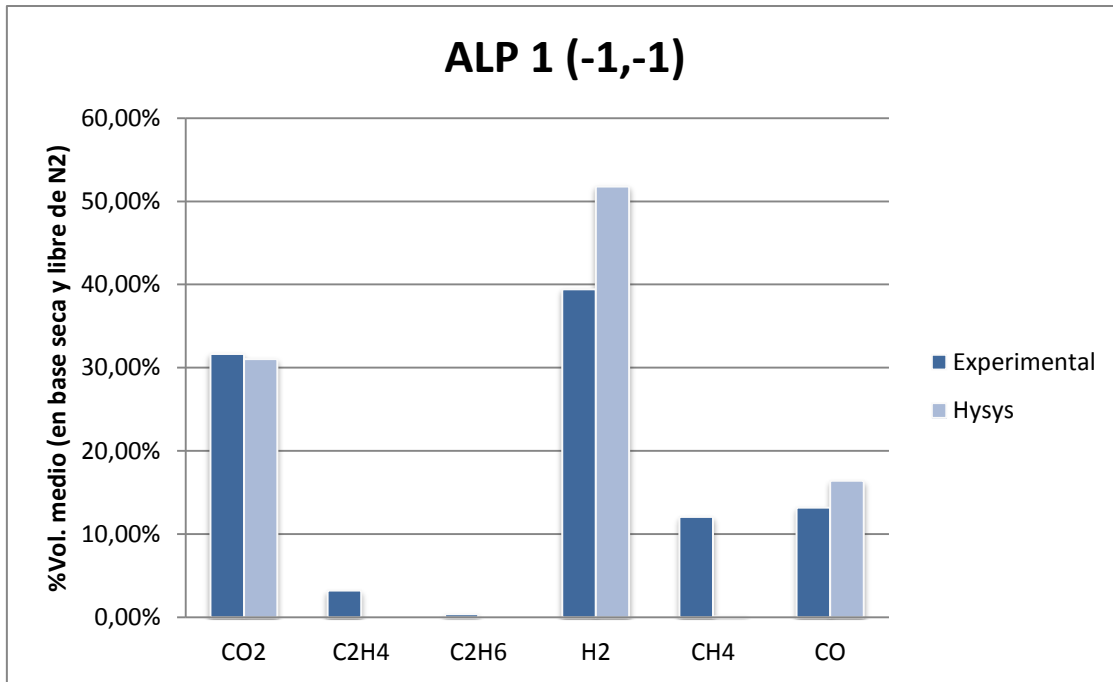


Figura 5.7: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP1).

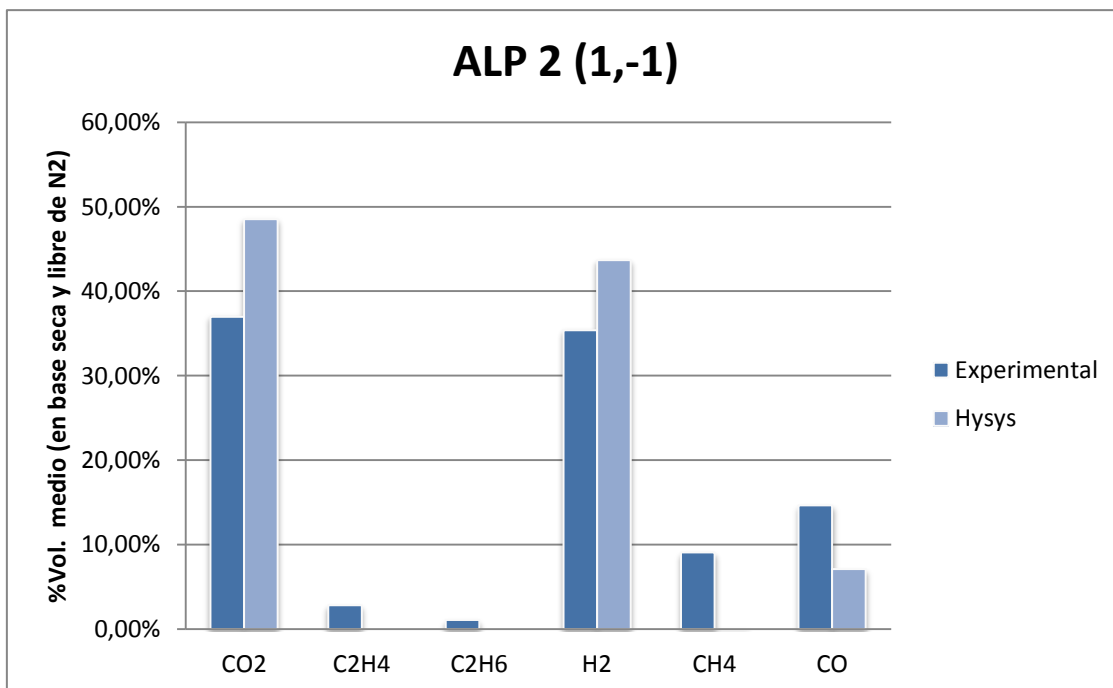


Figura 5.8: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP2).

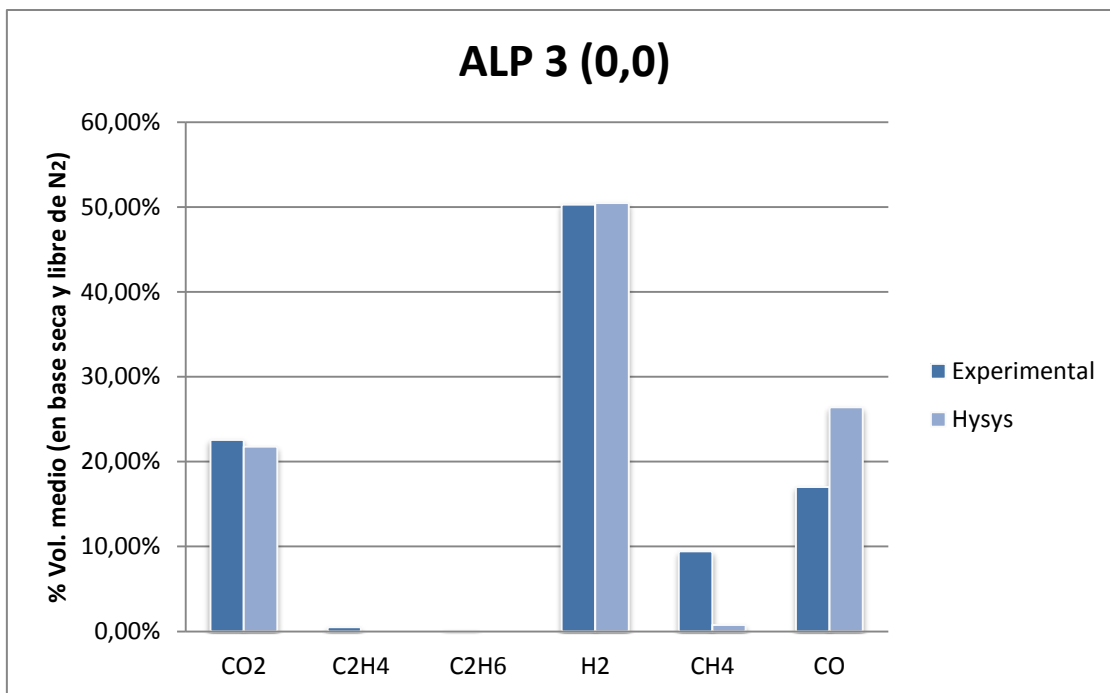


Figura 5.9: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP3).

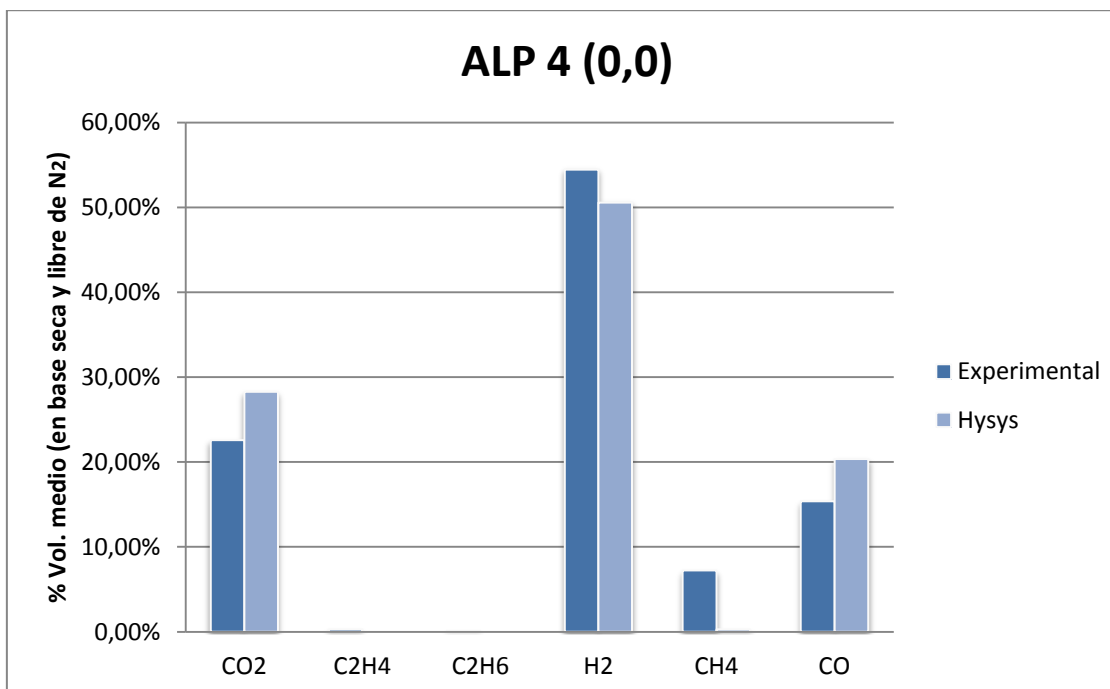


Figura 5.10: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP4).

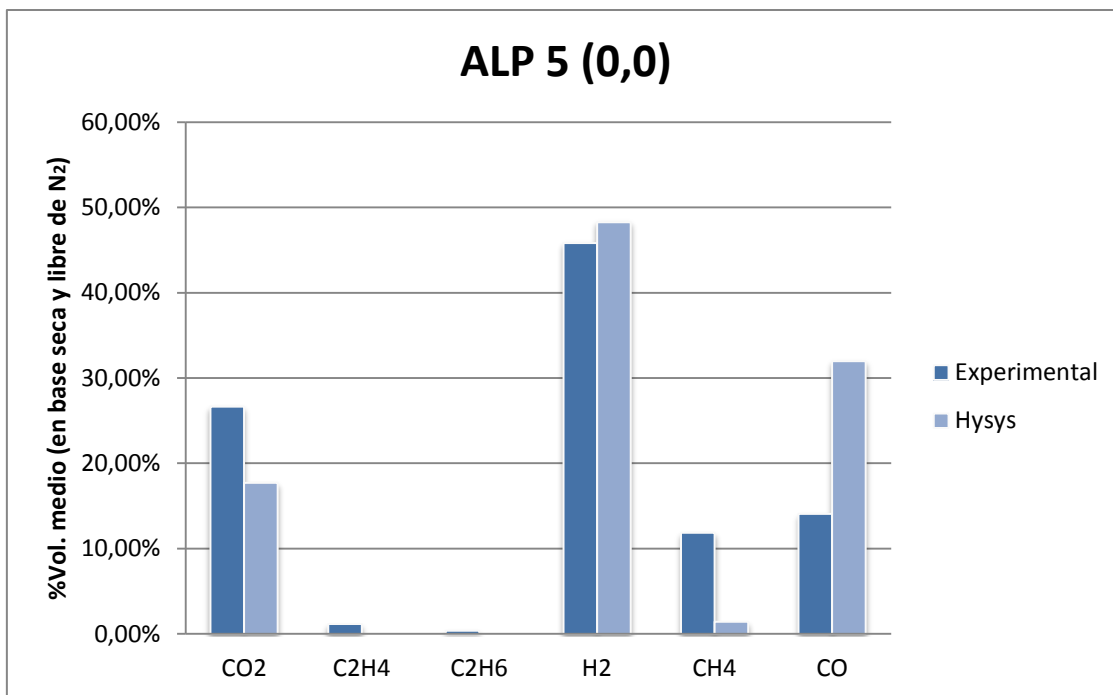


Figura 5.11: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP5).

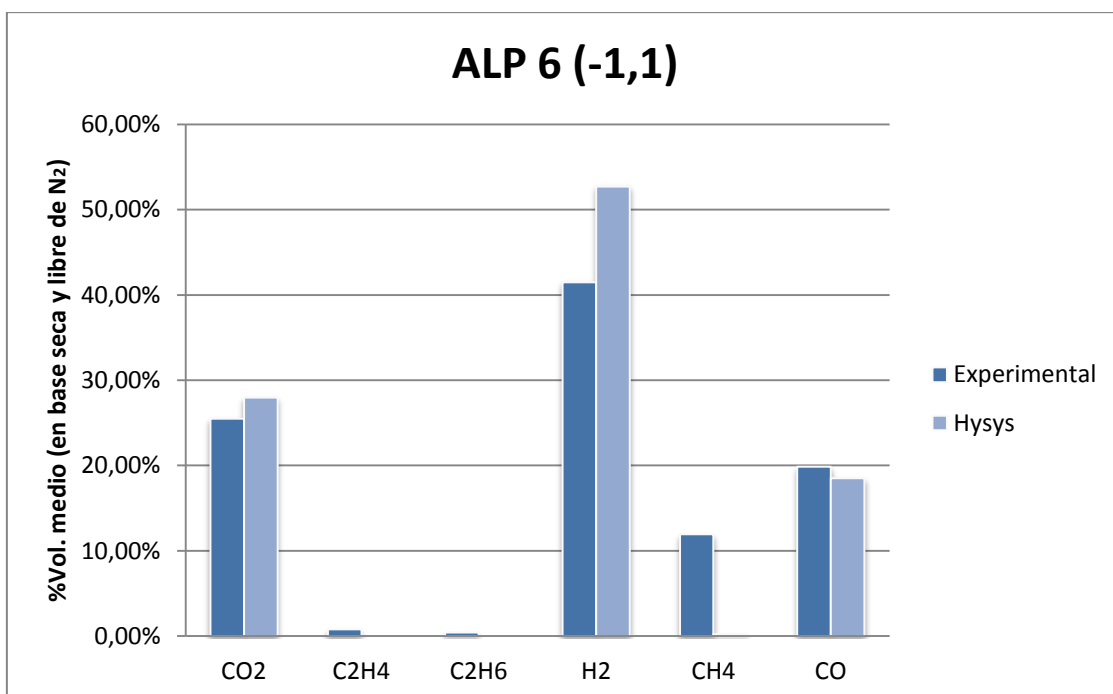


Figura 5.12: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP6).

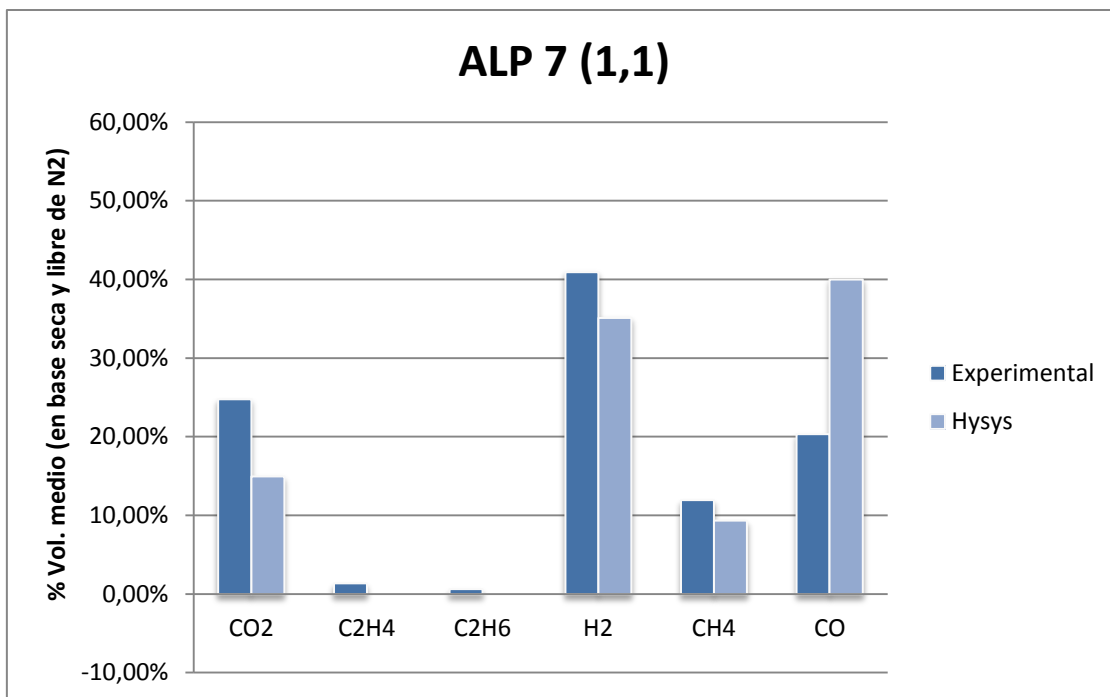


Figura 5.13: Diagrama de barras con los resultados obtenidos en la simulación (ALP7).

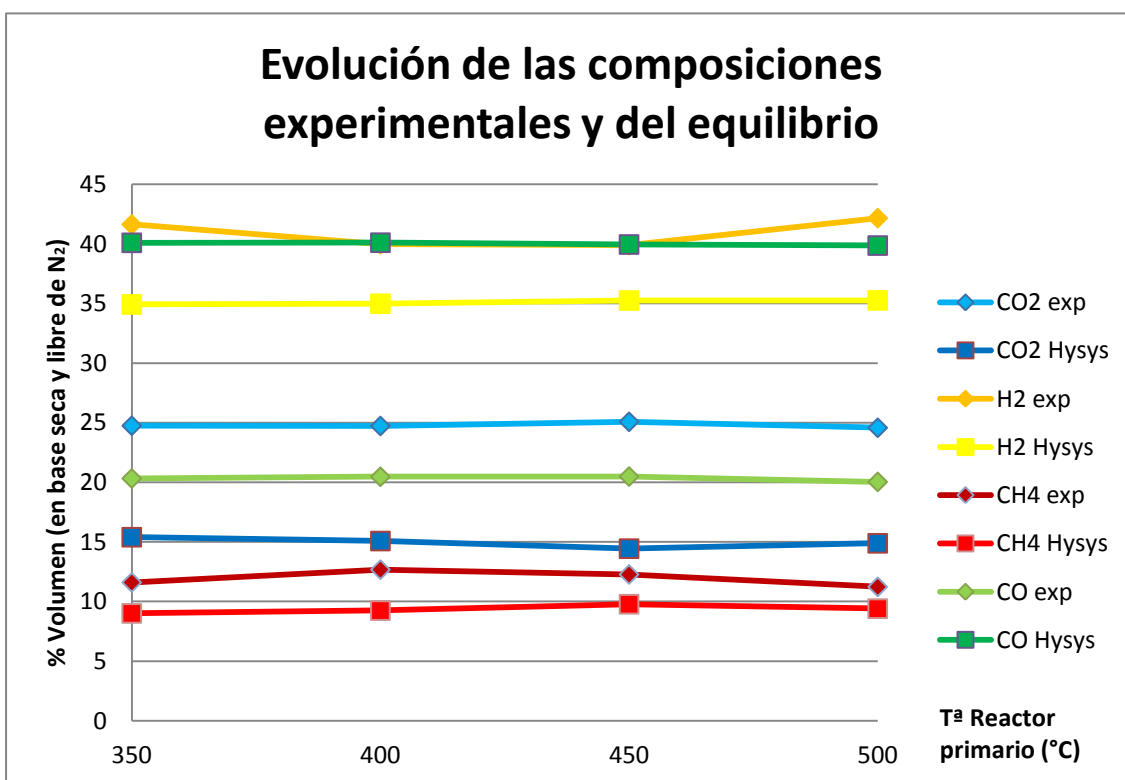


Figura 5.14: Gráfico con la evolución de las composiciones experimentales y teóricas (ALP7).

6. Conclusiones

Tras la realización de los experimentos y una vez obtenidos los resultados de los mismos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

El análisis estadístico ha evidenciado un efecto positivo de la presión y de la utilización de carbón activado en la producción de gas en el reactor de craqueo. Por lo que respecta a su composición, el análisis estadístico muestra que para niveles altos de los dos factores estudiados también se obtiene la mayor producción de hidrógeno. Además, este gas, para estos niveles de los factores contiene una gran proporción de hidrógeno y muestra una composición rica en monóxido de carbono y metano. En vista de lo anteriormente expuesto, el establecimiento de una presión absoluta de 1,013 MPa y la utilización de carbón activado en el lecho del reactor de craqueo son las condiciones de operación recomendables en vistas a maximizar la producción de gas con un buen poder calorífico.

De los resultados de la simulación se deduce que, las concentraciones obtenidas experimentalmente en general son bastante similares a las calculadas por Hysys en el equilibrio, excepto para el metano cuya formación en la práctica está favorecida. Resulta llamativo que en todos los experimentos realizados las concentraciones de metano obtenidas experimentalmente son considerablemente mayores a las calculadas por Hysys en el equilibrio. Cabe suponer aquí que la descomposición de metano en CO e H₂ es la reacción termodinámicamente más favorecida.

7. Bibliografía

ABU EL-RUB, Z. Y.; BRAMER, E. A.; BREM, G. "Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 6911-6919, **2004**.

ABU EL-RUB, Z. Y.; BRAMER, E. A.; BREM, G. "Experimental Comparison of Biomass Chars with Other Catalysts for Tar Reduction". *Fuel*, 87: 2243-2252, **2008**.

AHRENFELDT, J.; GOBEL, B.; HENRIKSEN, U.; FJELLERUP, J. "Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification". Technical University of Denmark, MEK-ET-2005-05, April **2005**. ISBN 87-7475-326-6.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S.; VARHEGYI, G.; SZEKELY, T. "Review of Methods for Improving the Yield of Charcoal from Biomass". *Energy Fuels*, 4: 221-225, **1990**.

ANTAL, M. J.; GRONLI, M. "The Art, Science and Technology of Charcoal Production". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 1619-1640, **2003**.

BENTZEN, J. D.; BRANDT, P.; GØBEL, B.; HANSEN, C. H.; HENRIKSEN, U. "Optimering af 100 kW tottrinsforgasningsanlæg på DTU". DTU, MEK, ET-ES-99-02, **1999**.

BRANDT, P.; LARSEN, E.; HENRIKSEN, U. "High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier". *Energy Fuels*, 14: 816-819, **2000**.

CHAIWAT, W.; HASEGAWA, I.; MAE, K. "Alternative reforming methods of primary tar released from gas treatment of biomass at low temperature for development of pyrolysis/gasification process". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49: 3577-3584, **2010**.

DAYTON, D. "A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction". *Milestone Completion Report*, **2002**. NREL/TP-510-32815.

DI BLASI, C. "Modelling Intra- and Extra-Particle Processes of Wood Fast Pyrolysis". *Alche Journal*, 48: 2386-2397, **2002**.

DUFOUR, A.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; MARTIN, E.; BROUST, F.; ZOULALIAN, A. "Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas" *Appl. Catal.*, 346: 164-173, **2008**.

EFIKA, C. E.; WU, C.; WILLIAMS, P.T. "Syngas production from pyrolysis catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor". *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 95: 87-94, **2011**.

GONZALEZ, J. F.; RAMIRO, A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M.; GAÑAN, J.; ENCINAR, J. M.; SABIO, E.; RUBIALES, J. "Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 3003-3012, **2005**.

HAYASHI, J.-I.; IWATSUKI, M.; MORISHITA, K.; TSUTSUMI, A.; LI, C.-Z.; CHIBA, T. "Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor". *Fuel*: 1977-1987, **2002**.

HOSOKAI, S.; KUMABE, K.; OHSHITA, M.; NORINAGA, K.; LI, C.-Z.; HAYASHI, J.-I. "Mechanism of Decomposition of Aromatics over Charcoal and Necessary Condition for Maintaining Activity". *Fuel*, 87: 2914-2922, **2008**.

HOSOKAI, S.; NORINAGA, K.; KIMURA, T.; NAKANO, M.; LI, C.-Z.; HAYASHI, J.-I. "Reforming of volatiles from the biomass pyrolysis over charcoal in a sequence of coke deposition and steam gasification of coke". *Energy Fuels*, 25: 5387-5393, **2011**.

HOUBEN, M.P. "Analysis of tar removal in a partial oxidation burner". Eindhoven Technische Universiteit Eindhoven, **2004**. Proefschrift. ISBN 90-386-2845-5.

IBI (International Biochar Initiative). "What is biochar?" (**2012**) [en línea]. [Fecha de consulta: 8 de mayo de 2013]. Disponible en: <http://www.biochar-international.org/biochar>

IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). "Energía de la biomasa" (**2007**) [en línea]. [Fecha de consulta: 10 de mayo de 2013]. Disponible en: http://www.energiasrenovables.ciemat.es/adjuntos_documentos/Biomasa.pdf

IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). "PLAN DE ENERGÍAS RENOVABLES 2011-2020" (**2011**) [en línea]. [Fecha de consulta: 10 de mayo de 2013]. Disponible en: http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos_11227_PELR_2011-2020_def_93c624ab.pdf

KAREKEZI, S.; LATA, K.; COELHO, S.T. "Traditional biomass energy". *International Conference for Renewable Energies*. Bonn, Germany, **2004**.

LOPEZ, D.; ACELAS, N.; MONDRAGÓN, F. "Average structural analysis of tar obtained from pyrolysis of wood". *Bioresour. Technol.*, 101: 2458-2465, **2010**.

LAGUARTA, S. (**2012**). "Estudio de la influencia de la temperatura final y de la presión durante la pirólisis lenta de alperujo para la obtención de biochar". Director: J. MANYÀ. Trabajo Fin de Grado, Escuela Politécnica Superior de Huesca.

MC Henry, M.P. "Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: certainty, uncertainty and risk". *Agric. Ecosyst. Environ.*, 129: 1-7, **2009**.

MANYÀ, J. J. "Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs". *Environ. Sci. Technol.*, 46: 7939-7954, **2012**.

MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. "Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated three-parallel-Reactions Model". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 434-441, **2003**.

MARCELA, S. (2008). "Aprovechamiento y valorización del alperujo tratado térmicamente como: fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol".

MILNE, T. A.; ABATZOGLOU, N.; EVANS, R. J. "Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion". National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-570-25357; NREL: Golden, Co, **1998**.

MONTGOMERY, D. C. (2004). "Diseño y análisis de experimentos". 2ª ed. México: Limusa-Wiley.

NAMIOKA, T.; YOSHIKAWA, K.; HATANO, H.; SUZUKI, Y. "High Tar Reduction with Porous Particles for Low Temperature Biomass Gasification: Effects of Porous Particles on Tar and Gas Yields during Sawdust Pyrolysis". *J. Chem. Eng. Japan*, 12: 1440-1448, **2003**.

PASTO, D.; JOHNSON, C. R. "Determinación de estructuras orgánicas". *Edit. Reverté*, Barcelona, **2003**.

SATHE, C.; HAYASHI, J.; LI, C.; CHIBA, T. "Combined effects of pressure and ion-exchangeable metallic species on pyrolysis of Victorian lignite". *Fuel*, 82: 343-350, **2003**.

SCHOLZ, E. (2006). "Hydranal-Manual. Reactivos para la titulación Karl Fischer".

SIMELL, P. A.; LEPPALAHTI, J. K.; KURKELA, E.A. "Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO₂ partial pressure". *Fuel*, 6: 938-945, **1995**.

SOHI, S.; LOPEZ-CAPEL, E.; KRULL, E.; BOL, R. (2009). "Biochar's roles in soil and climate change: a review of research needs". *CSIRO Land and Water Science Report* 05/09.

ZHANG, J.; TOGHIANI, H.; MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; TOGHIANI, R. K. "Product Analysis and Thermodynamic Simulations from the Pyrolysis of Several Biomass Feedstocks". *Energy Fuels*, 21: 2373-2385, **2007**.

ZHANG, L.; CHUNBAO, X.; CHAMPAGNE, P. "Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass". *Energy Conv. Manage.*, 51: 969-982, **2010**.

ANEXO I:

COMPONENTES, MONTAJE DE LA PLANTA
DE PIRÓLISIS Y PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

SECCIÓN I: COMPONENTES DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS

- a) **PRECALENTADOR:** Su principal función es la de proporcionar calor al gas, en nuestro caso N_2 , para que éste llegue al reactor primario con una temperatura más elevada y la pirólisis sea efectiva. La resistencia eléctrica del precalentador tiene una potencia de 180 W y está controlada por un termopar tipo K de 1 mm de diámetro que está alojado cerca de la resistencia y conectado a un controlador PID. La temperatura máxima de la sonda de control se fija en 400 °C. Por su parte, la temperatura del N_2 a la salida del precalentador varía entre 325-375 °C, en función del caudal másico de éste.



Figura A1.1: Precalentador.

- b) **REACTOR DE PIRÓLISIS:** Se trata de un reactor de acero refractario AVESTA 253 MA de 48,3 mm de diámetro exterior y 40,9 mm de diámetro interior (Ver figura A1.3). El tubo, con una longitud de 500 mm, tiene dos bridas soldadas de acero AISI 316-L con las que se une al cuerpo superior y al inferior. Éste último contiene el distribuidor de gas (una placa perforada). El calentamiento del reactor se logra mediante dos resistencias eléctricas, una colocada en la parte inferior del reactor (con una potencia de 489 W) y otra alojada en la parte superior (de 350 W). Un termopar tipo K de 1 mm de diámetro aporta la temperatura del exterior del reactor a un controlador PID. La temperatura del interior del reactor se mide a través de un termopar tipo K de 3 mm de diámetro, cuyo extremo de medición se halla a 5 cm de la placa distribuidora de gas, ya que a esta altura se asegura que el termopar mida la temperatura del lecho de partículas y no de la fase vapor que podría diferir sensiblemente de la temperatura real del sólido.



Figura A1.2: Reactor primario.

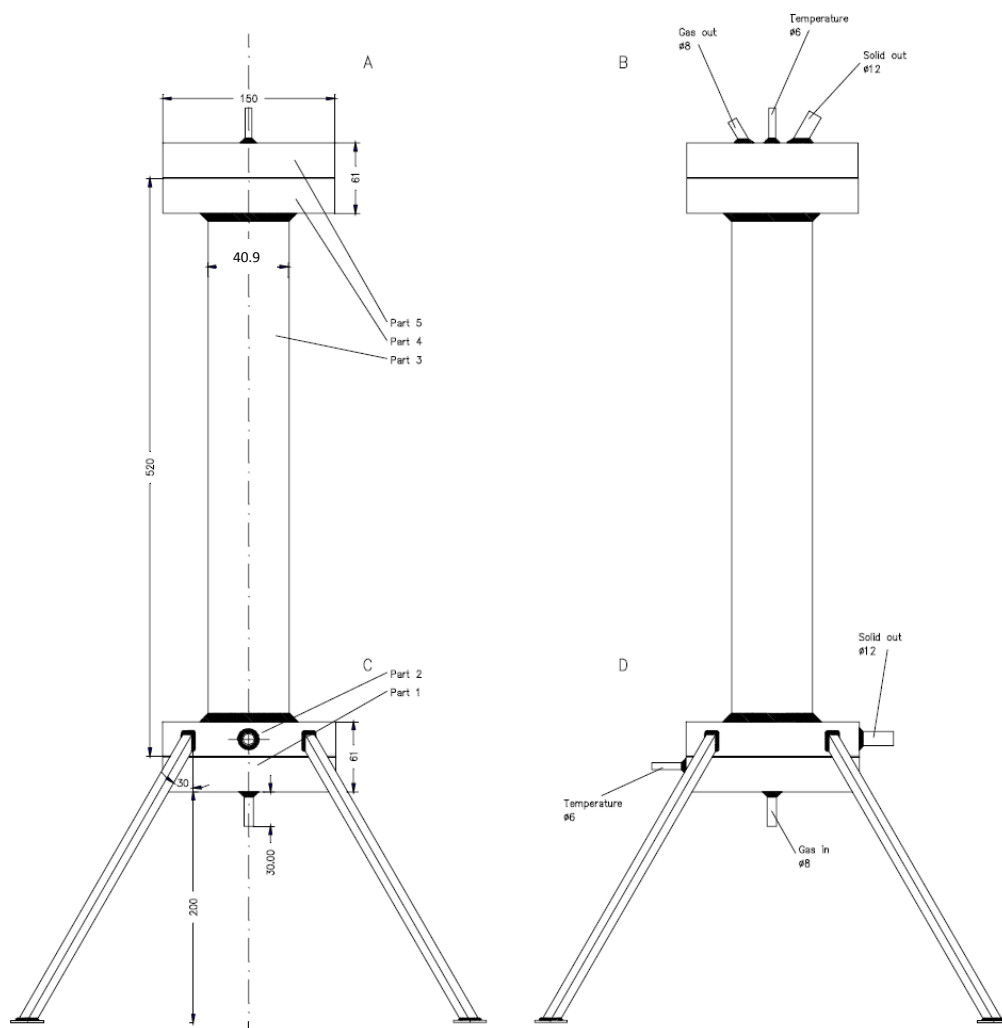


Figura A1.3: Dimensiones reactor de pirólisis.

- c) **CICLÓN:** Los ciclones son equipos mecánicos estacionarios que permiten la separación de partículas de un sólido o de un líquido que se encuentran suspendidos en un gas portador, mediante la fuerza centrífuga. En nuestro caso, el ciclón está situado a la salida del reactor primario con el objetivo de evitar que partículas sólidas lleguen a partes superiores del sistema.



Figura A1.4: Ciclón.

Un aspecto crítico de la instalación es la calefacción de todas las conducciones desde la salida del reactor de pirólisis hasta el regulador de presión. Por ello, la conexión de unión entre el reactor de pirólisis y el ciclón, así como el mismo ciclón, se han calorifugado mediante una resistencia eléctrica de 470 W.

- d) **REACTOR SECUNDARIO DE CRAQUEO:** La misión de este reactor secundario es alojar partículas de un sólido poroso, en nuestro caso alúmina activada y/o carbón activado, a una temperatura mínima de 600 °C para conseguir la adsorción de materia volátil en el sólido y su posterior descomposición térmica (craqueo) para reducir la generación de volátiles condensables (o alquitranes).

Este reactor se ha construido en acero inoxidable AISI 316-L y está diseñado para soportar unas condiciones de trabajo de 800 °C y 1,5 MPa. Las dimensiones de este reactor de craqueo son de 250 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro interior (ver figura A1.6). En la brida inferior se aloja una placa perforada que actúa como difusor de la fase gas. La calefacción del reactor se logra gracias a la acción de una resistencia de 500 W de potencia controlada por un controlador PID que recibe como señal de entrada la lectura de un termopar tipo K de 1 mm de diámetro situado en la parte exterior de la resistencia. La temperatura del interior del lecho de sólido poroso se mide y se registra en continuo a través de otro termopar K de 3 mm de diámetro.



Figura A1.5: Reactor secundario.

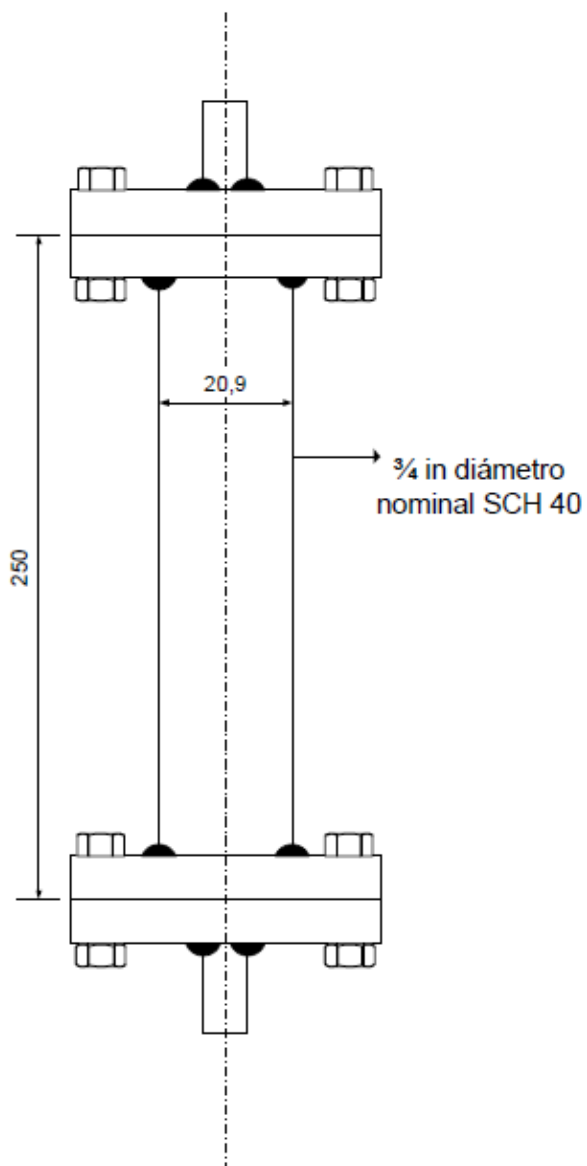


Figura A1.6: Dimensiones reactor secundario o de craqueo.

- e) FILTRO: Todos los materiales del filtro están formados por acero inoxidable AISI 316 y está diseñado para soportar unas condiciones de 400 °C y 1,5 MPa. El filtro tiene unas dimensiones de 100 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro (el diseño es idéntico al del reactor secundario, salvo por la ausencia de placa distribuidora). Su interior se rellena con 2 gramos de lana de vidrio con el objetivo de retener partículas sólidas que se puedan generar durante el proceso (ya sean finas procedentes del reactor de pirólisis, no retenidas en el ciclón; como partículas de coque que puedan generarse en el reactor de craqueo). El filtro está situado a la salida del reactor secundario y la resistencia eléctrica con la que se calorífuga tanto el filtro como la conexión de enlace es de 428 W.

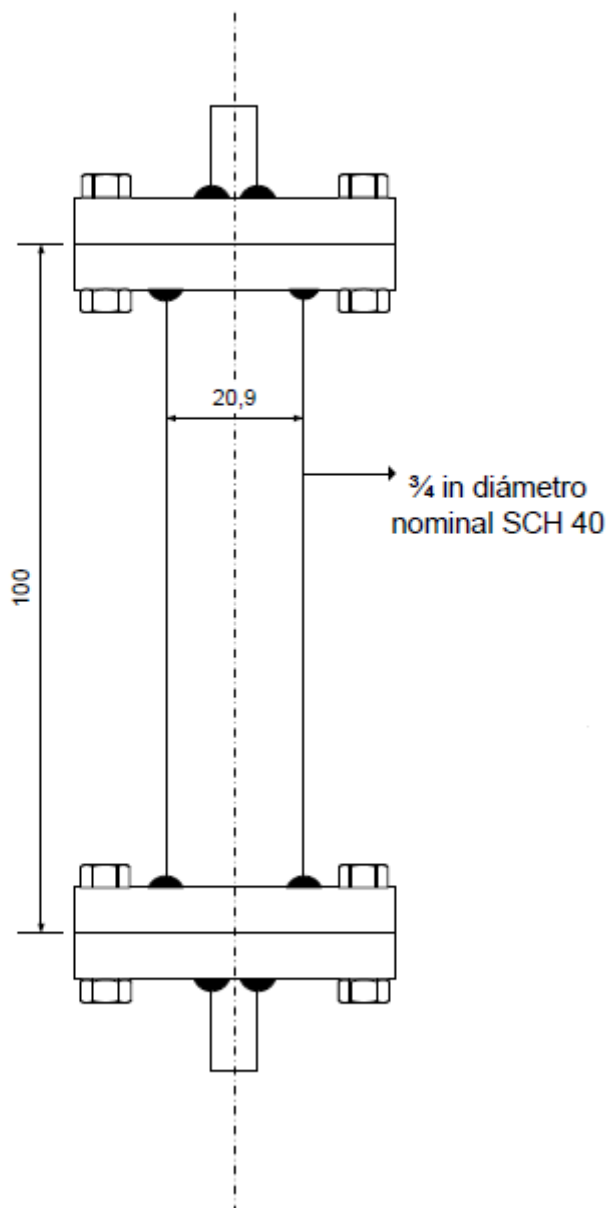


Figura A1.7: Dimensiones filtro.



Figura A1.8: Filtro.

- f) TRAMPA: En la trampa quedará retenida la fracción condensable, es decir, el agua y los alquitranes. Es necesario colocar la trampa en un recipiente Dewar cubierto de hielo.



Figura A1.9: Trampa de condensados.

- g) COLUMNA DE VIDRIO: En la columna se introduce fibra de vidrio y 5 gramos de carbón activado para retener las partículas sólidas de menor tamaño que se han ido generando durante el proceso de pirólisis.



Figura A1.10: Columna de vidrio.

- h) REGULADOR DE PRESIÓN: La presión del sistema se controla manualmente gracias a la acción de un regulador de presión aguas abajo (*back pressure regulator*, BPR) de la marca Swagelok, con un rango de presión de 0-1,7 MPa y con un coeficiente de válvula (C_v) de 0,2.



Figura A1.11: Regulador de presión (BPR).

- i) DETECTOR DE CO: Como elemento de seguridad se ha instalado un detector de monóxido de carbono MSA Ultima XE, con una rango de medición de 0-100 ppm_v de CO. El detector está colocado en la pared del laboratorio, junto a la planta de pirólisis.



Figura A1.12: Detector de CO.

- j) ROTÁMETRO: Un rotámetro es un instrumento utilizado para medir caudales, tanto de líquidos como de gases que trabajan con un salto de presión constante. Se basa en la medición del desplazamiento vertical de un elemento sensible, cuya posición de equilibrio depende del caudal circulante que conduce simultáneamente, a un cambio en el área del orificio de pasaje del fluido, de tal modo que la diferencia de presiones que actúan sobre el elemento móvil permanece prácticamente constante.



Figura A1.13: Rotámetro.

- k) **CONTROLADOR DE TEMPERATURAS:** Se trata de cinco controladores de temperatura de acción proporcional, integral y derivativa (PID) con ajuste de parámetros por autotuning. Mediante este aparato se controla la temperatura exterior de los cinco componentes de la instalación que poseen resistencia eléctrica (precalentador, reactor primario, ciclón, reactor secundario y filtro) a través de cinco termopares tipo K de 1 mm.



Figura A1.14: Controlador de temperaturas.

- l) **MASS FLOW METER:** La lectura del caudal de gas que circula por la instalación se efectúa mediante un caudalímetro másico (Sensirion CMOSens® EM1), cuyo rango de medición es $0-20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ NTP}$.

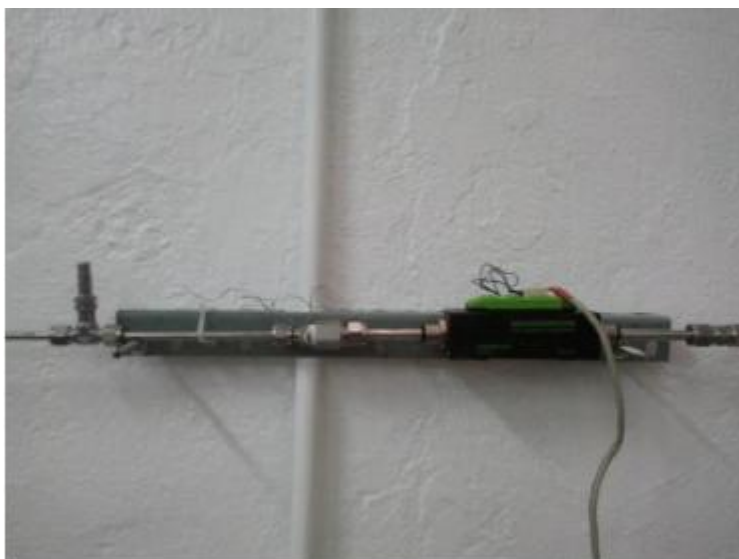


Figura A1.15: Mass flow meter.

- m) **VÁLVULA DE SEGURIDAD:** Este tipo de válvulas están diseñadas para liberar un fluido cuando la presión interna de un sistema que lo contiene supere el límite establecido (presión de tarado).

- n) SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS: El sistema de adquisición de datos es un software creado por el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, y permite obtener los valores de los cuatro indicadores de temperatura, termopares tipo K de 3 mm que se sitúan en el interior de las piezas de la instalación, de la presión y del caudal.

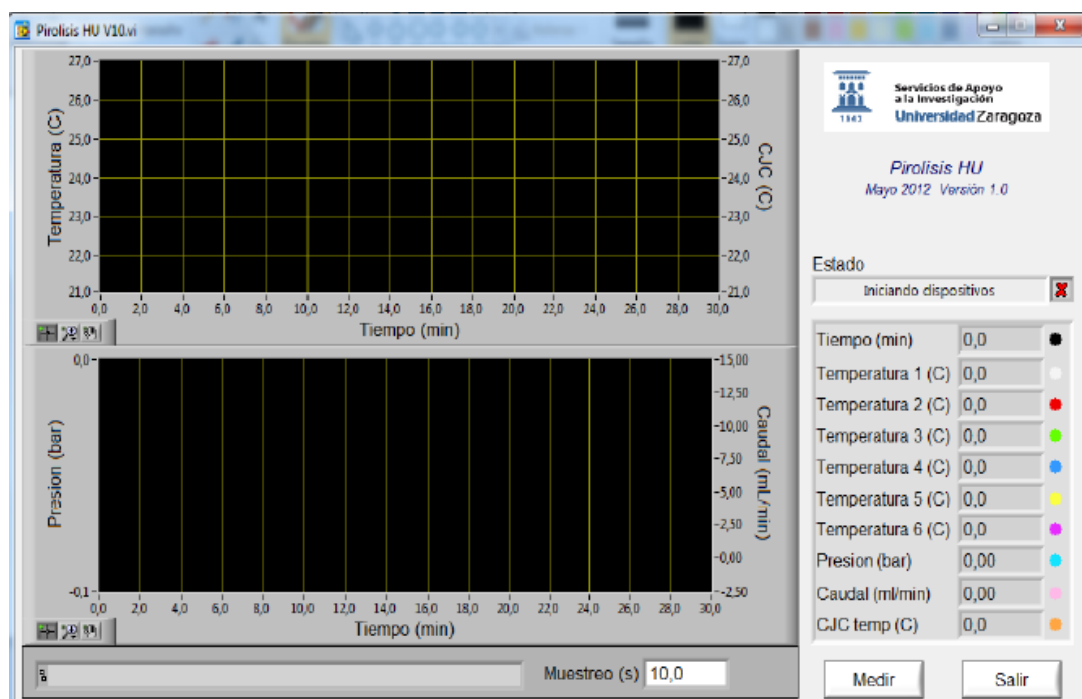


Figura A1.16: Interface del sistema de adquisición de datos.

SECCIÓN II: MONTAJE DE LA PLANTA DE PIRÓLISIS

A continuación, se detallan los pasos a seguir para el montaje de la planta de pirólisis:

En primer lugar, se deben colocar resistencias eléctricas en los cinco componentes principales que integran la planta. En total se dispone de seis resistencias, distribuidas de la siguiente manera: una en el precalentador, dos en el reactor primario, una en el ciclón, una en el reactor secundario y otra en el filtro. La resistencia de apoyo del reactor primario (colocada para poder alcanzar la temperatura deseada), así como la del ciclón y la del filtro son de elaboración propia. Para ello, se empleo cable de Ni-Cr y perlinas de cerámica para recubrirlo. El procedimiento de montaje de las resistencias eléctricas en los componentes es el siguiente:

- En primer lugar se enrolla manta de fibra cerámica alrededor del componente en cuestión.
- Encima de la manta de fibra cerámica se coloca la resistencia eléctrica.
- Se recubre la resistencia eléctrica con manta Superwool 607, que presenta las siguientes características (Tabla A1.1).
- Por último se recubre la manta Superwool 607 con cinta metálica con el objeto de asegurar la sujeción de los materiales montados y de estética del componente.

Tabla A1.1: Propiedades manta Superwool 607.

Conductividad térmica (200 °C)	0,04 W/m·K
Conductividad térmica (400 °C)	0,08 W/m·K
Espesor	13 mm
Componentes	SiO ₂ (80%) CaO y MgO (20%)



Figura A1.17: Manta de fibra cerámica en el reactor secundario.

Una vez preparados los componentes, se procede a colocarlos en su ubicación correspondiente.

Se comienza colocando el precalentador, que quedará situado entre las cuatro patas del reactor primario. Posteriormente se coloca el reactor primario y se conecta con el precalentador. Antes de colocar el reactor primario se deben introducir los 75 g de alperujo. En la figura A1.18 se pueden observar estos dos componentes instalados.



Figura A1.18: Conexión entre el precalentador y el reactor primario.

El siguiente paso es preparar el reactor secundario. Para ello se introduce en él el sólido poroso, la masa necesaria varía en función del material poroso utilizado. En los experimentos realizados con alúmina se introdujeron 51,95 g de este sólido poroso, en los realizados con carbón activado 30 g, mientras que en los experimentos realizados combinando ambos sólidos porosos (al 50 %) se introdujeron 25,975 g de alúmina y 15 g de carbón activado.

A continuación, se procede a conectar el ciclón (Figura A1.19), que irá colocado a la salida del reactor primario y anterior al reactor secundario.

El siguiente paso es la colocación del filtro. En su interior se introducen alrededor de 2 g de lana de vidrio para retener partículas, evitando así posibles obstrucciones en el regulador de presión (BPR). El filtro se debe conectar al reactor secundario y con el regulador de presión (BPR).



Figura A1.19: Conexión entre el reactor primario y el ciclón.

Hasta este punto se ha descrito el montaje de la parte caliente. Ahora se detalla la colocación de la parte de vidrio o la parte fría. Conectado al regulador de presión se coloca un regulador de caudal y unida a éste, se dispone la trampa de líquidos, que se introducirá en un recipiente Dewar recubierto de hielo para favorecer la condensación.

La trampa de líquidos está unida al regulador de caudal y por la salida a la columna de algodón de vidrio, esponja y carbón activo. La columna se une a un rotámetro que nos permite conocer el caudal de gas que está pasando en el interior de la instalación y poder regularlo de forma más precisa. Para la regulación del caudal se empleará el regulador de caudal y de presión. Si se procede a cerrar la válvula del regulador de presión, se producirá una disminución del caudal, y por el contrario, si se procede a abrir dicha válvula, aumentará el caudal. El regulador de caudal se emplea para corregir las pequeñas variaciones que se produzcan en el caudal.

La Figura A1.20 muestra la parte fría totalmente instalada y la Figura A1.21 la planta de pirólisis una vez realizado el montaje.



Figura A1.20: Parte fría o parte de vidrio.



Figura A1.21: Planta de pirólisis.

Una vez montadas tanto la parte fría como la caliente, se procede a la unión del precalentador con la conexión del caudal de N_2 . La zona donde fluye el gas, consta de un manómetro para conocer la presión a la que circula el gas a la entrada de la instalación, además antes del precalentador hay un detector de presión y una válvula de seguridad de presión. El detector de presión está conectado al sistema de adquisición de datos.

Un aspecto importante es la medición de las posibles fugas de gas de la planta de pirólisis. Para ello, se realiza una prueba de estanqueidad mediante el uso de un burbujímetro de jabón (de los que se emplean en cromatografía de gases para ajustar los caudales de gas portador). Para ello, se compara la lectura del caudalímetro másico (situado al inicio del recorrido del gas) y la del burbujímetro. La lectura del burbujímetro debe recalcularse para expresar el volumen en condiciones normales mediante la expresión siguiente:

$$\text{Caudal de } N_2 (\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{NTP}) = \text{Caudal de } N_2 (\text{cm}^3 \text{min}^{-1}) \frac{273}{T_{\infty}}$$

Donde T_{∞} corresponde a la temperatura ambiente del laboratorio en grados Kelvin. En el caso de que los dos valores de caudal coincidan, se da la prueba por superada.



Figura A1.22: Prueba de estanqueidad.

Con la instalación montada se procede a realizar la comprobación de las resistencias con un voltímetro, para poder conocer si hay cortocircuitos o las resistencias se han roto durante su instalación en la pieza o al ubicarla en la planta de pirólisis. A continuación, se unen las conexiones de las resistencias con las respectivas conexiones del controlador de temperatura. Es muy importante que las conexiones estén bien realizadas, ya que en caso contrario, se podría romper las resistencias, además de no obtener la temperatura deseada. Una vez comprobadas las resistencias, se procede a cubrir con cinta aislante las conexiones, para evitar que se puedan soltar los cables durante el experimento.

El último paso es comprobar las conexiones de los termopares tanto en el controlador de temperatura, como para el sistema de adquisición de datos. Los termopares del controlador de temperaturas se deben colocar en la zona adecuada, evitando los puntos fríos que desvirtuarían la temperatura, dando una temperatura inferior a la verdadera y provocando que el controlador de temperatura aumente la potencia de calentamiento de la resistencia y se pueda romper.

SECCIÓN III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cuando ya tenemos la instalación de pirólisis montada, se puede comenzar con la realización de los experimentos. En primer lugar, se debe ajustar el caudal que pasa por el interior de la planta. Todos los experimentos se llevaron a cabo manteniendo constante el tiempo de residencia de la fase gas en el interior del reactor de pirólisis en un valor de 33,33 s. Los caudales medidos en condiciones normales ($\text{Ln}\cdot\text{min}^{-1}$) necesarios para alcanzar el tiempo de retención deseado son los siguientes (Tabla A1.2).

Tabla A1.2: Valores de caudal CNTP utilizados en los diferentes experimentos.

T (°C)	P (MPa)	Q (L/min)	Q NTP ($\text{Ln}\cdot\text{min}^{-1}$)
500	0,1013	1,182	0,417
500	0,6	1,182	2,500
500	1,013	1,182	4,170

Una vez regulado el caudal, se procede al calentamiento de los distintos componentes que forman la planta mediante el controlador de temperatura. Los primeros componentes a calentar son: el reactor secundario, el ciclón y el filtro. El calentamiento inicial del reactor secundario permite que a la hora de calentar la biomasa (colocada en el reactor primario), el sólido poroso (alúmina y/o carbón activado) se encuentre a una temperatura considerable para conseguir una reducción efectiva de alquitranes. El ciclón y el filtro se calientan para evitar que se produzca la formación de condensados y que estos causen obstrucciones.

La temperatura de consigna del reactor secundario debe aumentarse de 50 en 50 °C, mientras que la del ciclón y la del filtro requieren un calentamiento más lento, aumentando su temperatura de consigna de 25 en 25 °C. Siempre se evitará que las resistencias trabajen a máxima potencia, y se dejarán periodos en los que se mantendrá durante un tiempo la misma temperatura, evitando de este modo que se puedan romper por sobreesfuerzo.

Tanto reactor primario como el precalentador no se empezarán a calentar hasta que las temperaturas de consigna sean de 450 °C en el reactor secundario y de 300 °C en el ciclón y en el filtro.

Cabe mencionar que la temperatura del reactor primario tiene que ser controlada durante todo el experimento, intentando conseguir un calentamiento de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Para ello se aumentará o disminuirá la intensidad de la resistencia de apoyo. Los valores de temperatura del gas a la salida del precalentador, del lecho de partículas en el reactor de pirólisis, del gas a la salida del ciclón y del lecho del reactor de craqueo, son medidos y registrados en continuo por medio del sistema de adquisición de datos conectado a un PC.

Con el inicio del calentamiento del reactor primario, se da comienzo al experimento. Se calientan el precalentador y el reactor primario a la vez, aumentando su consigna con un gradiente de 50 °C.

Una vez que la temperatura interior del reactor primario ha alcanzado los 300 °C, se toma muestra de gas a la entrada y a la salida del reactor secundario. Este muestreo se irá sucediendo conforme aumente la temperatura del reactor primario en 50 °C y hasta alcanzar la temperatura final de pirólisis (500 °C), es decir, se tomarán muestras a los 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C y 500 °C.



Figura A1.23: Toma de muestra de gas.

Una vez se haya alcanzado la temperatura final de pirólisis, esta se mantendrá constante durante una hora, tras la cual se tomará una última muestra de gas. Con esta última muestra de gas se puede dar por finalizado el experimento. Antes de desmontar la planta es necesario dejar que se enfríe la instalación. Se dejará circular el gas por el interior de la instalación hasta que la temperatura en el exterior de las piezas sea inferior a 100 °C. Se bajaran las consignas del controlador de temperatura hasta una temperatura de 15 °C además de apagar la resistencia de apoyo.

Mientras las temperaturas disminuyen, se retira el líquido condensado en la trampa y se almacena en la nevera, para la posterior valoración Karl Fischer. También se procede a pesar la parte fría y se cuantifica la materia condensable, retenida en esta parte.

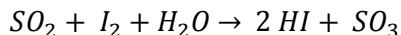
Cuando los componentes se hayan enfriado se procede a desmontar la instalación. Para ello comenzaremos a retirar los termopares y a desconectar las conexiones de las resistencias con el controlador de temperatura. Posteriormente se retira el BPR, el filtro, el reactor secundario, el ciclón y por último el reactor primario. Se tomará el peso del algodón del vidrio del filtro, del sólido poroso del reactor secundario y del biochar obtenido en el reactor primario.

ANEXO II:

VALORACIÓN KARL FISCHER

La valoración Karl Fischer es un método utilizado para determinar el contenido en agua de una gran cantidad de sustancias.

Este método se basa en la reacción estequiométrica entre el SO_2 y el I_2 en presencia de agua:



El reactivo utilizado ha sido HYDRANAL-COMPOSITE 5. Este reactivo tiene una titulación de 5 mg H_2O /ml y es muy estable, teniendo una vida útil de 3 años.

Históricamente aldehídos y cetonas han presentado problemas para la titulación Karl Fischer al reaccionar con algunos reactivos convencionales para producir acetales y cetales. Sin embargo se han descubierto y patentado reactivos HYDRANAL que no producen este tipo de reacciones. De este modo, en el caso de que tuviéramos aldehídos y cetonas presentes en la muestra, no podríamos utilizar el reactivo HYDRANAL-COMPOSITE 5, sino que se debería emplear un reactivo formado por dos componentes, el denominado HYDRANAL-COMPOSITE 5 K y HYDRANAL-Working Medium K^2 , HYDRANAL Medium K^3 o HYDRANAL-KetoSolver.

Otro componente utilizado en la valoración Karl Fischer es el medio de trabajo. El medio de trabajo es un disolvente o una mezcla de disolventes en el que se disuelve la muestra y se lleva a cabo la titulación Karl Fischer. El medio de trabajo debe ser capaz de disolver la muestra y los productos de la reacción de valoración, además de permitir una correcta determinación del punto final (SCHOLZ, 2006). El metanol es la elección preferida como medio de trabajo y es el que se ha utilizado para la realización de los experimentos. El metanol permite un proceso rápido y estequiométrico de la reacción Karl Fischer.

Un aspecto muy importante en la titulación Karl Fischer es el pH. En el rango de pH ideal (5-7) la reacción tiene lugar de forma rápida y estequiométrica. A valores de pH alto se produce una reacción secundaria que consume yodo (se puede observar por una reversión en el punto final). En condiciones extremadamente ácidas, la constante de reacción disminuye y el transcurso de la titulación es más lento. En la práctica, un pH en el rango de 4 a 7 se considera aceptable (SCHOLZ, 2006).

Materiales Karl-Fischer

- Reactivo Karl-Fischer
- Metanol
- Bureta
- Micropipeta
- Placa calefactora agitadora
- Pipeta Pasteur
- Matraz redondo
- Tapón formado por gel de sílice y fibra de vidrio
- Filtros jeringa de teflón

Procedimiento

Posteriormente a la realización de cada uno de los experimentos, se recoge el contenido de la trampa (agua más alquitranes formados en el proceso de pirólisis) en un vial y se deposita en la nevera para su conservación.

El día del análisis, es preciso filtrar la muestra líquida mediante filtros jeringa de teflón, obteniéndose el líquido que se va a analizar. Una vez filtradas las muestras, se preparan los materiales necesarios y se da comienzo a la valoración Karl-Fischer.

Se llena la bureta de reactivo Karl-Fischer, se vierten 25 ml de metanol dentro del matraz redondo y lentamente se va añadiendo reactivo Karl-Fischer hasta viraje (color amarillo-naranja). Se considera que llega al punto de viraje cuando mantiene el color amarillo 10 segundos. Esta situación la consideramos como punto cero.

Una vez obtenido el denominado punto cero, se añaden 20 µl de agua (patrón) y se deja caer lentamente reactivo hasta viraje. Se anotan los ml de reactivo gastado.

Repetimos los mismos pasos para la muestra de alperujo, es decir, se introducen 20 µl de muestra y se añade reactivo hasta viraje, anotando el volumen de reactivo gastado.

Una vez terminado, y antes de analizar la siguiente muestra, se debe desechar el contenido del matraz redondo y volver a repetir el procedimiento desde el inicio.

Para calcular el contenido de agua presente en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\% H_2O = \frac{V_{\text{reactivo gastado muestra}}}{V_{\text{reactivo gastado agua}}} \cdot 100$$

Los resultados del contenido en agua de las diferentes muestras se detallan a continuación.

Resultados

MUESTRA 1

	V _o (ml)	V _f (ml)	V _f - V _o (ml)	% H ₂ O
20 µ H ₂ O	28,75	32,85	4,10	82,93%
20 µ ALP1	32,85	36,25	3,40	
20 µ H ₂ O	31,00	35,40	4,40	81,82%
20 µ ALP1	35,40	39,00	3,60	
20 µ H ₂ O	22,75	26,85	4,10	82,93%
20 µ ALP1	26,85	30,25	3,40	
MEDIA				82,56%

MUESTRA 2

	V _o (ml)	V _f (ml)	V _f - V _o (ml)	% H ₂ O
20 µ H ₂ O	12,50	16,20	3,70	94,59%
20 µ ALP2	16,20	19,70	3,50	
20 µ H ₂ O	23,70	27,40	3,70	94,59%
20 µ ALP2	27,40	30,90	3,50	
20 µ H ₂ O	34,90	38,65	3,75	94,67%
20 µ ALP2	38,65	42,20	3,55	
MEDIA				94,62%

MUESTRA 3

	V _o (ml)	V _f (ml)	V _f - V _o (ml)	% H ₂ O
20 µ H ₂ O	11,35	15,40	4,05	95,06%
20 µ ALP3	15,40	19,25	3,85	
20 µ H ₂ O	23,45	27,45	4,00	96,25%
20 µ ALP3	27,45	31,30	3,85	
20 µ H ₂ O	35,40	39,45	4,05	95,06%
20 µ ALP3	39,45	43,30	3,85	
MEDIA				95,46%

MUESTRA 4

	V _o (ml)	V _f (ml)	V _f - V _o (ml)	% H ₂ O
20 µ H ₂ O	36,90	41,15	4,25	94,12%
20 µ ALP4	41,15	45,15	4,00	
20 µ H ₂ O	14,35	18,75	4,40	94,32%
20 µ ALP4	18,75	22,90	4,15	
20 µ H ₂ O	27,20	31,45	4,25	95,29%
20 µ ALP4	31,45	35,50	4,05	
MEDIA				94,58%

MUESTRA 5

	V_o (ml)	V_f (ml)	V_f - V_o (ml)	% H₂O
20 μ H₂O	19,70	24,00	4,30	83,72%
20 μ ALP5	24,00	27,60	3,60	
20 μ H₂O	28,00	32,20	4,20	80,95%
20 μ ALP5	32,20	35,60	3,40	
20 μ H₂O	39,70	44,00	4,30	83,72%
20 μ ALP5	44,00	47,60	3,60	
MEDIA				82,80%

MUESTRA 6

	V_o (ml)	V_f (ml)	V_f - V_o (ml)	% H₂O
20 μ H₂O	9,30	12,35	3,05	88,52%
20 μ ALP6	12,35	15,05	2,70	
20 μ H₂O	18,85	21,90	3,05	88,52%
20 μ ALP6	21,90	24,60	2,70	
20 μ H₂O	28,80	31,90	3,10	88,71%
20 μ ALP6	31,90	34,65	2,75	
MEDIA				88,58%

MUESTRA 7

	V_o (ml)	V_f (ml)	V_f - V_o (ml)	% H₂O
20 μ H₂O	34,65	38,70	4,05	93,83%
20 μ ALP7	38,70	42,50	3,8	
20 μ H₂O	5,30	9,35	4,05	95,06%
20 μ ALP7	9,35	13,20	3,85	
20 μ H₂O	17,50	21,55	4,05	93,83%
20 μ ALP7	21,55	25,35	3,80	
MEDIA				94,24%

ANEXO III: RESULTADOS

Tabla A3.1: Resultados experimento ALP1.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 1	FECHA DE REALIZACIÓN	05/02/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	Alúmina
Presión abs.	0,1013 MPa	m inicial de biomasa	75,02 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	56,51%	Aumento de gas	11,333 g
Gas	23,42%	Alquitranes craqueados	6,614 g
Tar	3,27%	Variación agua	-4,416 g
Agua	15,46%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono	1,35%	PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	14893,444
Cierre B.M.	100,01%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	12400,546
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	42,02%	CO ₂	31,66%
CO	28,14%	CO	13,21%
H ₂	6,65%	H ₂	39,43%
CH ₄	13,66%	CH ₄	12,09%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	7,44%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	3,22%
C ₂ H ₆	2,10%	C ₂ H ₆	0,39%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m_{OUT} - m_{IN})			
ΔCO ₂	7,815 g	ΔH ₂	0,664 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,371 g	ΔCH ₄	1,178 g
ΔC ₂ H ₆	-0,049 g	ΔCO	1,353 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N₂)			
CO ₂	31,07%	CH ₄	0,13%
CO	16,42%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	51,79%	C ₂ H ₆	0,00%

Tabla A3.2: Resultados experimento ALP2.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 2	FECHA DE REALIZACIÓN	14/02/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	Alúmina
Presión abs.	1,013 MPa	m inicial de biomasa	75,00 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	52,75%	Aumento de gas	9,265 g
Gas	29,29%	Alquitranes craqueados	5,179 g
Tar	0,75%	Variación agua	-7,116 g
Agua	13,12%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono	4,09%	PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	9617,493
Cierre B.M.	100%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	11280,122
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	57,33%	CO ₂	36,98%
CO	27,17%	CO	14,64%
H ₂	3,07%	H ₂	35,38%
CH ₄	6,87%	CH ₄	9,08%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	3,17%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	2,85%
C ₂ H ₆	2,39%	C ₂ H ₆	1,08%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m_{OUT} – m_{IN})			
ΔCO ₂	6,608 g	ΔH ₂	0,617 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,404 g	ΔCH ₄	0,690 g
ΔC ₂ H ₆	0,027 g	ΔCO	0,919 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N₂)			
CO ₂	48,56%	CH ₄	0,03%
CO	7,13%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	43,70%	C ₂ H ₆	0,00%

Tabla A3.3: Resultados experimento ALP3.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 3	FECHA DE REALIZACIÓN	14/03/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	50% Alum. + 50% Carbón act.
Presión abs.	0,6013 MPa	m inicial de biomasa	75,00 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	48,13%	Aumento de gas	16,252 g
Gas	39,17%	Alquitranes craqueados	6,169 g
Tar	0,51%	Variación agua	-10,087 g
Agua	10,82%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono	1,37%	PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	16067,278
Cierre B.M.	100%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	11329,747
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	35,98%	CO ₂	22,59%
CO	21,11%	CO	17,04%
H ₂	16,25%	H ₂	50,30%
CH ₄	17,93%	CH ₄	9,44%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	7,14%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,52%
C ₂ H ₆	1,59%	C ₂ H ₆	0,10%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m _{OUT} – m _{IN})			
ΔCO ₂	9,756 g	ΔH ₂	1,387 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	-0,892 g	ΔCH ₄	1,599 g
ΔC ₂ H ₆	-0,168 g	ΔCO	4,569 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
CO ₂	21,77%	CH ₄	0,76%
CO	26,42%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	50,48%	C ₂ H ₆	0,00%

Tabla A3.4: Resultados experimento ALP4.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 4	FECHA DE REALIZACIÓN	21/03/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	50% Alum. + 50% Carbón act
Presión abs.	0,6013 MPa	m inicial de biomasa	75,03 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	54,55%	Aumento de gas	16,537 g
Gas	37,86%	Alquitranes craqueados	6,720 g
Tar	0,61%	Variación agua	-10,185 g
Agua	10,71%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono	1,36%	PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	10132,420
Cierre B.M.	105,09%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	10627,265
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	57,02%	CO ₂	22,57%
CO	24,70%	CO	15,39%
H ₂	2,72%	H ₂	54,44%
CH ₄	11,22%	CH ₄	7,24%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	1,38%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,30%
C ₂ H ₆	2,96%	C ₂ H ₆	0,08%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m _{OUT} – m _{IN})			
ΔCO ₂	10,225 g	ΔH ₂	1,193 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	-0,499 g	ΔCH ₄	1,799 g
ΔC ₂ H ₆	-0,229 g	ΔCO	4,047 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
CO ₂	28,26%	CH ₄	0,27%
CO	20,35%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	50,54%	C ₂ H ₆	0,00%

Tabla A3.5: Resultados experimento ALP5.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 5	FECHA DE REALIZACIÓN	08/04/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	50% Alum. + 50% Carbón act
Presión abs.	0,6013 MPa	m inicial de biomasa	75,05 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	51,83%	Aumento de gas	16,563 g
Gas	36,54%	Alquitranes craqueados	4,688 g
Tar	1,76%	Variación agua	-11,875 g
Agua	8,50%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono	1,36%	PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	14119,746
Cierre B.M.	99,99%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	11907,208
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	45,55%	CO ₂	26,65%
CO	22,99%	CO	14,08%
H ₂	8,37%	H ₂	45,84%
CH ₄	14,69%	CH ₄	11,89%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	6,33%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	1,18%
C ₂ H ₆	2,07%	C ₂ H ₆	0,37%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m _{OUT} – m _{IN})			
ΔCO ₂	10,232 g	ΔH ₂	1,292 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	-0,187 g	ΔCH ₄	2,018 g
ΔC ₂ H ₆	-0,063 g	ΔCO	3,271 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
CO ₂	17,73%	CH ₄	1,44%
CO	31,98%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	48,27%	C ₂ H ₆	0,00%

Tabla A3.6: Resultados experimento ALP6.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 6	FECHA DE REALIZACIÓN	09/04/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	Carbón act.
Presión abs.	0,1013 MPa	m inicial de biomasa	75,02 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	59,45%	Aumento de gas	9,896 g
Gas	22,29%	Alquitranes craqueados	5,226 g
Tar	2,08%	Variación agua	-4,572 g
Agua	16,18%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono		PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	11372,466
Cierre B.M.	100%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	11990,408
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	45,33 %	CO ₂	25,51%
CO	26,82%	CO	19,86%
H ₂	11,98%	H ₂	41,49%
CH ₄	11,89%	CH ₄	11,93%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	2,14%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,79%
C ₂ H ₆	1,84%	C ₂ H ₆	0,43%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m _{OUT} - m _{IN})			
ΔCO ₂	5,250 g	ΔH ₂	0,564 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,041 g	ΔCH ₄	1,056 g
ΔC ₂ H ₆	-0,022 g	ΔCO	3,007 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
CO ₂	27,97%	CH ₄	0,22%
CO	18,51%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	52,71%	C ₂ H ₆	0,00%

Tabla A3.7: Resultados experimento ALP7.

CÓDIGO EXPERIMENTO	ALP 7	FECHA DE REALIZACIÓN	16/04/2013
CONDICIONES DEL EXPERIMENTO			
Tª final pirólisis	500 °C	Sólido poroso	Carbón act.
Presión abs.	1,013 MPa	m inicial de biomasa	75,08 g
DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS (% másico sobre sólido inicial)		B.M. REACTOR SECUNDARIO	
Biochar	44,22%	Aumento de gas	22,151 g
Gas	49,25%	Alquitranes craqueados	7,714 g
Tar	0,38%	Variación agua	-14,437 g
Agua	6,15%	PODER CALORÍFICO INFERIOR DEL GAS	
Deposición carbono		PCI entrada (KJ m ⁻³ NTP)	11440,042
Cierre B.M.	100%	PCI salida (KJ m ⁻³ NTP)	12480,784
COMPOSICIÓN MEDIA DEL GAS (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
ENTRADA REACTOR SECUNDARIO		SALIDA REACTOR SECUNDARIO	
CO ₂	52,17%	CO ₂	24,79%
CO	21,79%	CO	20,33%
H ₂	9,12%	H ₂	40,92%
CH ₄	10,33%	CH ₄	11,95%
C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	4,27%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	1,37%
C ₂ H ₆	2,33%	C ₂ H ₆	0,65%
VARIACIONES EN MASA ENTRE LA SALIDA Y ENTRADA AL REACTOR SECUNDARIO (m _{OUT} – m _{IN})			
ΔCO ₂	9,963 g	ΔH ₂	1,436 g
ΔC ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,158 g	ΔCH ₄	2,790 g
ΔC ₂ H ₆	0,042 g	ΔCO	7,762 g
COMPOSICIÓN DEL GAS EN EL EQUILIBRIO 650 °C (%vol. en base seca y libre de N ₂)			
CO ₂	14,97%	CH ₄	9,34%
CO	40,00%	C ₂ H ₂ y C ₂ H ₄	0,00%
H ₂	35,11%	C ₂ H ₆	0,00%

ANEXO IV: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

VARIABLE RESPUESTA: Alquitrane craqueados (g)

Tabla A4.1: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL					
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
Constante		6,0443	0,3374	17,92	0,000
Presión (A)	0,5265	0,2633	0,4463	0,59	0,597
Sólido poroso (B)	0,5737	0,2868	0,4463	0,64	0,566
Interacción	1,9610	0,9805	0,4463	2,20	0,115
Curvatura					0,725
R ²		0,6507	R ² adj		0,3013

Tabla A4.2: Tabla ANOVA para la variable Δtar .

Analysis of Variance for cracked tar (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0,60633	0,60633	0,3032	0,38	0,712
A	1	0,27725	0,27725	0,2773	0,35	0,597
B	1	0,32907	0,32907	0,3291	0,41	0,566
2-Way Interactions	1	3,84532	3,84532	3,8453	4,83	0,115
A*B	1	3,84532	3,84532	3,8453	4,83	0,115
Curvature	3	2,39001	2,39001	0,7967		
Residual Error	1	0,18039	0,18039	0,1804	0,16	0,725
Pure Error	2	2,20961	2,20961	1,1048		
Total	6	6,84166				

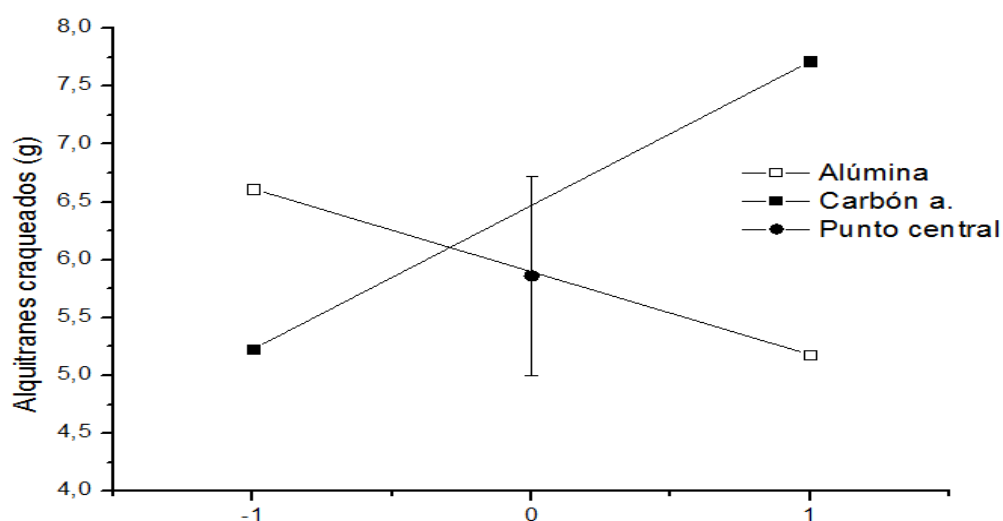


Figura A4.1 Gráfico de efectos para la variable Δtar .

VARIABLE RESPUESTA: Variación de agua (g)

Tabla A4.3: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL						
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor	
	Constante	-7,635	0,5029	-15,18	0,004	
	Presión (A)	-6,283	-3,141	0,5029	-6,25	0,025
	Sólido poroso (B)	-3,739	-1,869	0,5029	-3,72	0,065
	Interacción	-3,583	-1,791	0,5029	-3,56	0,071
	Curvatura	-3,081	0,7682	-4,01	0,057	
	R ²	0,9761	R ² adj	0,9282		

Tabla A4.4: Tabla ANOVA para la variable Δ agua .

Analysis of Variance for VAR agua (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	53,448	53,448	26,724	26,42	0,036
A	1	39,470	39,470	39,470	39,02	0,025
B	1	13,978	13,978	13,978	13,82	0,065
2-Way Interactions	1	12,836	12,836	12,836	12,69	0,071
A*B	1	12,836	12,836	12,836	12,69	0,071
Curvature	1	16,273	16,273	16,273	16,09	0,057
Residual Error	2	2,023	2,023	1,012		
Pure Error	2	2,023	2,023	1,012		
Total	6	84,580				

VARIABLE RESPUESTA: Variación de gas (g)

Tabla A4.5: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL						
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor	
	Constante	13,161	0,08627	152,56	0,000	
	Presión (A)	5,094	2,547	0,08627	29,52	0,001
	Sólido poroso (B)	5,725	2,862	0,08627	33,18	0,001
	Interacción	7,161	3,580	0,08627	41,50	0,001
	Curvatura	3,290	0,13178	24,96	0,002	
	R ²	0,9995	R ² adj	0,9986		

Tabla A4.6: Tabla ANOVA para la variable Δgas .

Analysis of Variance for VAR gas (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	58,724	58,7245	29,3622	986,29	0,001
A	1	25,949	25,9488	25,9488	871,63	0,001
B	1	32,776	32,7756	32,7756	1100,95	0,001
2-Way Interactions	1	51,280	51,2799	51,2799	1722,52	0,001
A*B	1	51,280	51,2799	51,2799	1722,52	0,001
Curvature	1	18,552	18,5518	18,5518	623,17	0,002
Residual Error	2	0,060	0,0595	0,0298		
Pure Error	2	0,060	0,0595	0,0298		
Total	6	128,616				

VARIABLE RESPUESTA: Variación de H₂ (g)

Tabla A4.7: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL						
	EFEECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor	
	Constante	1,4506	0,08526	17,01	0,003	
	Presión (A)	1,9123	0,9562	0,11279	8,48	0,003
	Sólido poroso (B)	1,8592	0,9296	0,11279	8,24	0,004
	Interacción	1,9599	0,9800	0,11279	8,69	0,003
	Curvatura					0,064
	R ²	0,9863	R ² adj		0,9725	

Tabla A4.8: Tabla ANOVA para la variable ΔH_2 .

Analysis of Variance for VAR H2 (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	7,1135	7,11352	3,55676	376,79	0,003
A	1	3,6569	3,65689	3,65689	387,40	0,003
B	1	3,4566	3,45662	3,45662	366,19	0,003
2-Way Interactions	1	3,8412	3,84121	3,84121	406,93	0,002
A*B	1	3,8412	3,84121	3,84121	406,93	0,002
Curvature	1	0,1338	0,13379	0,13379	14,17	0,064
Residual Error	2	0,0189	0,01888	0,00944		
Pure Error	2	0,0189	0,01888	0,00944		
Total	6	11,1074				

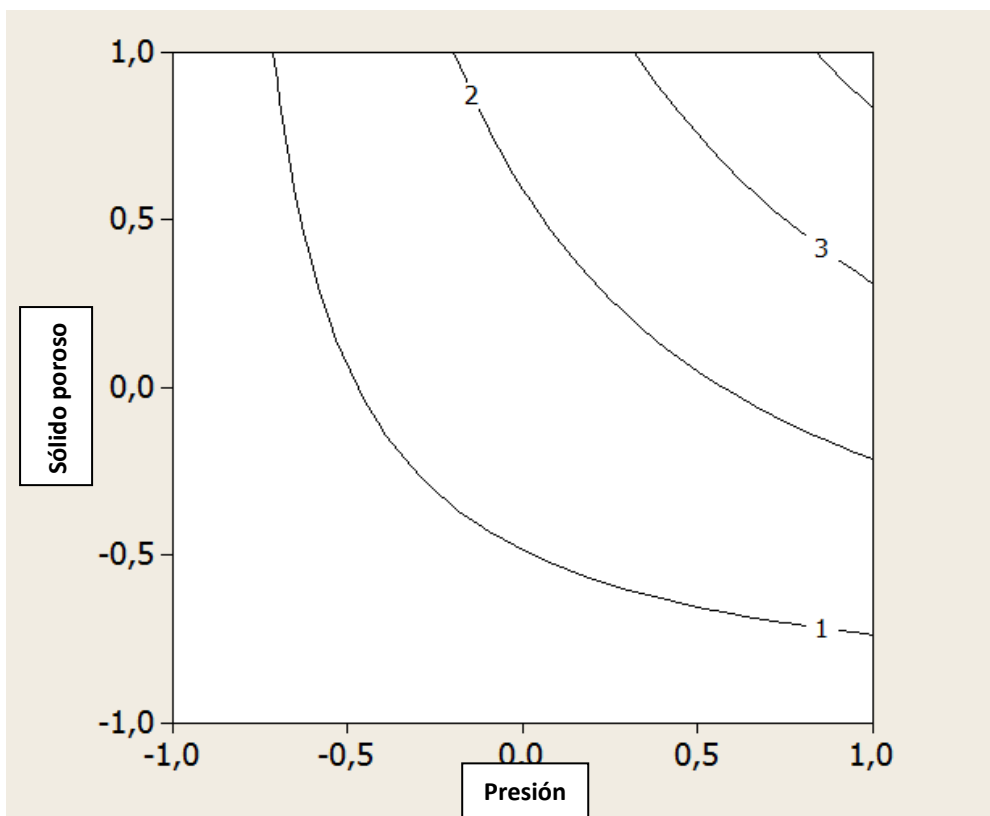


Figura A4.2: Gráfico de contorno para la variable ΔH_2 (modelo lineal).

VARIABLE RESPUESTA: Variación de CO (g)

Tabla A4.9: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL						
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor	
	Constante	3,561	0,2844	12,52	0,001	
	Presión (A)	2,160	1,080	0,3763	2,87	0,064
	Sólido poroso (B)	4,248	2,124	0,3763	5,64	0,011
	Interacción	2,594	1,297	0,3763	3,45	0,041
	Curvatura					0,294
	R ²	0,9454	R ² adj		0,8909	

Tabla A4.10: Tabla ANOVA para la variable ΔCO .

Analysis of Variance for VAR CO (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	22,7126	22,7126	11,3563	20,05	0,018
A	1	4,6675	4,6675	4,6675	8,24	0,064
B	1	18,0451	18,0451	18,0451	31,86	0,011
2-Way Interactions	1	6,7312	6,7312	6,7312	11,89	0,041
A*B	1	6,7312	6,7312	6,7312	11,89	0,041
Curvature	1	6,7312	6,7312	6,7312	11,89	0,041
Residual Error	3	1,6989	1,6989	0,5663		
Pure Error	1	0,8461	0,8461	0,8461	1,98	0,294
Total	2	0,8528	0,8528	0,4264		
	6	31,1427				

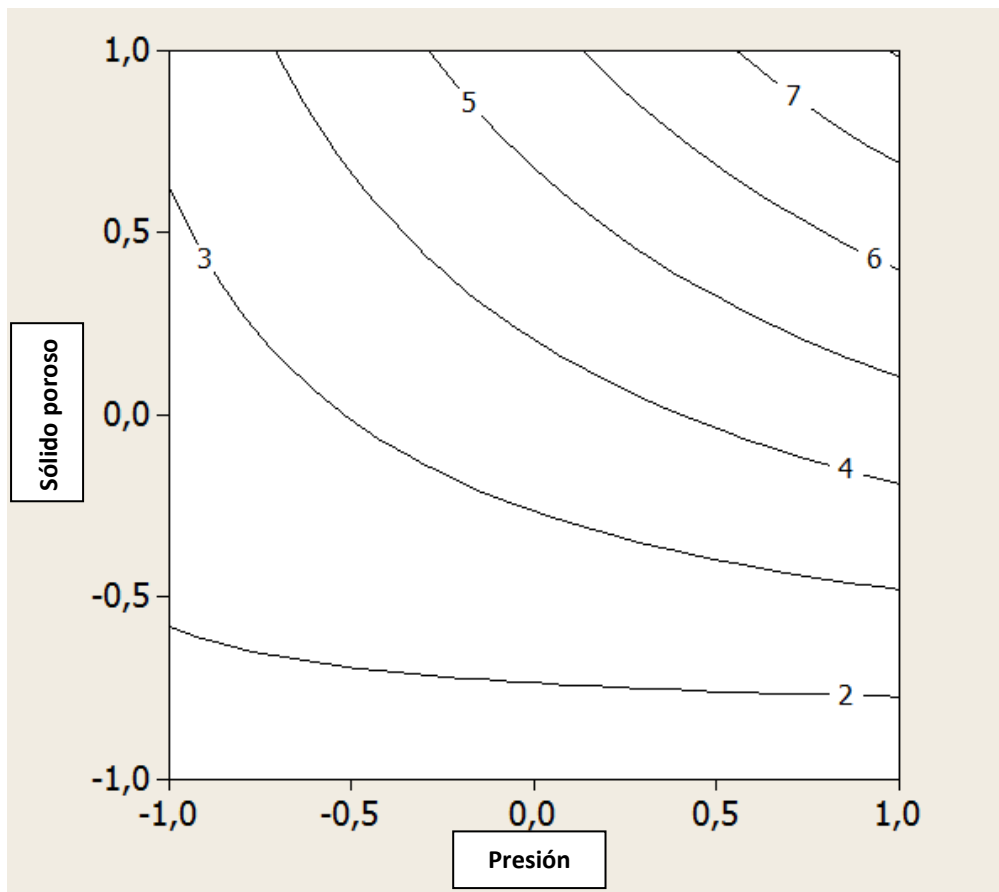


Figura A4.3: Gráfico de contorno para la variable ΔCO (modelo lineal).

VARIABLE RESPUESTA: Variación de CO₂ (g)

Tabla A4.11: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL						
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor	
	Constante	7,4092	0,1364	54,32	0,000	
	Presión (A)	1,7524	0,8762	0,1364	6,42	0,023
	Sólido poroso (B)	0,3954	0,1977	0,1364	1,45	0,284
	Interacción	2,9604	1,4802	0,1364	10,85	0,008
	Curvatura	2,6617	0,2084	12,77	0,006	
	R ²	0,9939	R ² adj		0,9816	

Tabla A4.12: Tabla ANOVA para la variable ΔCO_2

Analysis of Variance for VAR CO2 (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	3,2274	3,2274	1,6137	21,68	0,044
A	1	3,0711	3,0711	3,0711	41,26	0,023
B	1	0,1563	0,1563	0,1563	2,10	0,284
2-way Interactions	1	8,7637	8,7637	8,7637	117,74	0,008
A*B	1	8,7637	8,7637	8,7637	117,74	0,008
Curvature	1	12,1449	12,1449	12,1449	163,17	0,006
Residual Error	2	0,1489	0,1489	0,0744		
Pure Error	2	0,1489	0,1489	0,0744		
Total	6	24,2848				

VARIABLE RESPUESTA: Variación de CH₄ (g)

Tabla A4.13: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL					
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
	Constante	1,5899	0,1256	12,66	0,001
	Presión (A)	0,6232	0,3116	1,88	0,157
	Sólido poroso (B)	0,9887	0,4944	2,98	0,059
	Interacción	1,110	0,5555	3,34	0,044
	Curvatura				0,142
	R ²	0,8870	R ² adj	0,7741	

Tabla A4.14: Tabla ANOVA para la variable ΔCH_4

Analysis of Variance for VAR CH4 (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	1,36607	1,36607	0,68303	6,19	0,086
A	1	0,38844	0,38844	0,38844	3,52	0,157
B	1	0,97763	0,97763	0,97763	8,86	0,059
2-Way Interactions	1	1,23443	1,23443	1,23443	11,18	0,044
A*B	1	1,23443	1,23443	1,23443	11,18	0,044
Curvature	3	0,33114	0,33114	0,11038		
Residual Error	1	0,24360	0,24360	0,24360	5,56	0,142
Pure Error	2	0,08755	0,08755	0,04377		
Total	6	2,93164				

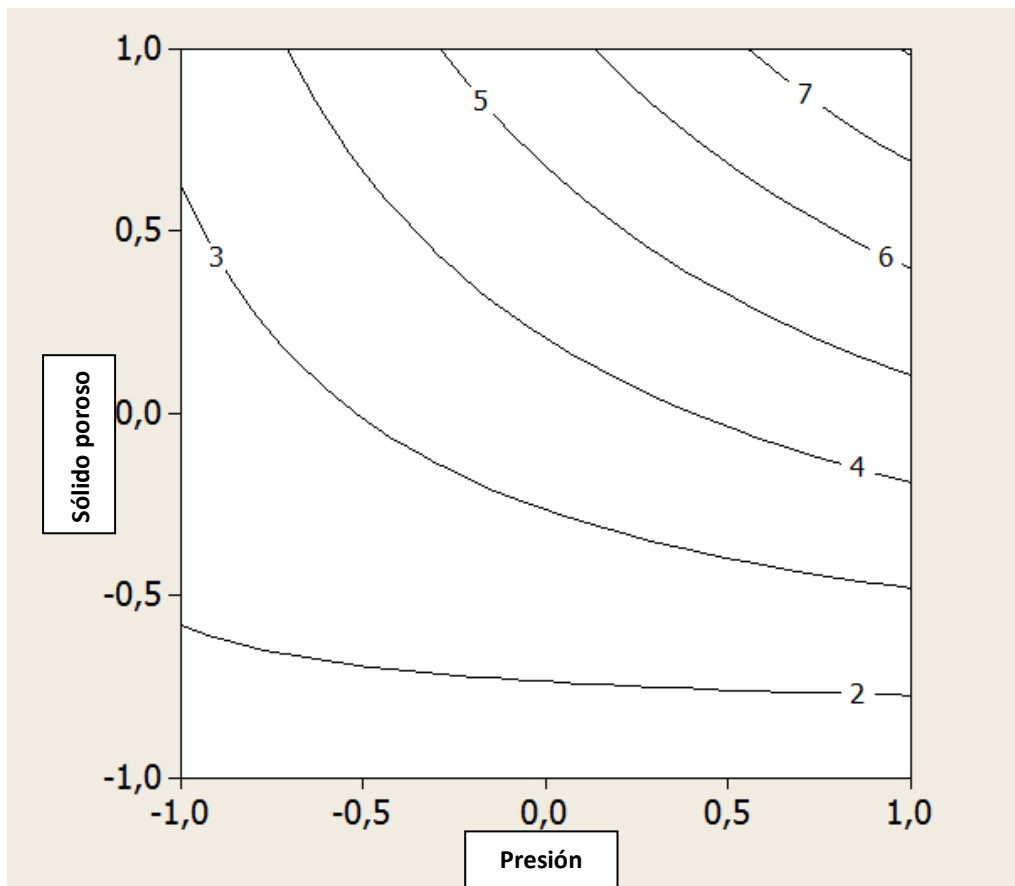


Figura A4.4: Gráfico de contorno para la variable ΔCH_4 (modelo lineal).

VARIABLE RESPUESTA: PCI del gas (KJ m⁻³ NTP)

Tabla A4.15: Estimación de los efectos y de los coeficientes del modelo lineal.

ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS Y DE LOS COEFICIENTES DEL MODELO LÍNEAL					
	EFFECTO	COEFICIENTE	ERROR ESTÁNDAR	t	P-valor
Constante		12038,0	320,5	37,56	0,001
Presión (A)	-315,0	-157,5	320,5	-0,49	0,672
Sólido poroso (B)	395,3	197,6	320,5	0,62	0,600
Interacción	805,4	402,7	320,5	1,26	0,336
Curvatura		-749,9	489,6	-1,53	0,265
R ²		0,6945	R ² adj		0,0835

Tabla A4.16: Tabla ANOVA para la variable *PCI del gas*.

Analysis of Variance for PCI (coded units)						
Source	DF	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	F	P
Main Effects	2	255472	255472	127736	0,31	0,763
A	1	99240	99240	99240	0,24	0,672
B	1	156232	156232	156232	0,38	0,600
2-Way Interactions	1	648669	648669	648669	1,58	0,336
A*B	1	648669	648669	648669	1,58	0,336
Curvature	1	964007	964007	964007	2,35	0,265
Residual Error	2	821732	821732	410866		
Pure Error	2	821732	821732	410866		
Total	6	2689881				

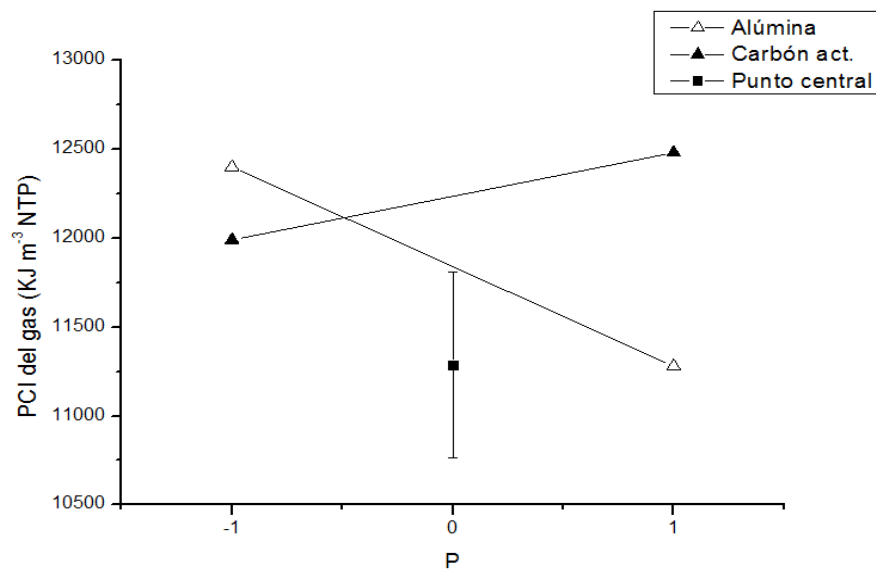


Figura A4.5: Gráfico de efectos para la variable *PCI del gas*.

