



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Obtención mediante pirólisis de *char* a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

Obtention by pyrolysis of *char* from different compounds and manure and its application to the adsorption of CO₂ and H₂S.

Autor/es

Jaime Muzás Arizón

Director

Jesús Ceamanos Lavilla

Codirectora

María África Navarro Gil

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Año 2022

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

Agradecimientos

En primer lugar, a Jesús por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo y guiarme en todo el proceso

A África por su implicación y paciencia en todo momento, y en todas las tareas realizadas en el laboratorio, que no han sido pocas

A mis amigos por ser parte de mi vida y estar ahí cuando los he necesitado, especialmente a María y Andrés por aguantarme en todos los momentos de frustración

Y a mis padres, por todo el apoyo recibido siempre para hacer lo que me gusta y estar siempre a mi lado



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe remitirse a seceina@unizar.es dentro del plazo de depósito)

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^{ña}. Jaime Muzás Arizón

en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de Estudios de la titulación de Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales (Título del Trabajo)

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 14 de Noviembre de 2022

Fdo: Jaime Muzás Arizón

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

Resumen

En la actualidad, y como consecuencia del incremento de la demanda, la ganadería intensiva es responsable de la producción de grandes cantidades de residuos orgánicos (purines) que pueden afectar negativamente al Medio Ambiente. La vía habitual para su valorización es el uso como fertilizante en suelos agrícolas, pudiendo generar una problemática ambiental grave en determinadas zonas. Por ello, es deseable la correcta gestión de purines, incluyéndose dentro de una estrategia de economía circular. Se propone la digestión anaerobia de estos purines para obtener un biogás combustible que podría utilizarse como energía en la propia explotación ganadera. Sin embargo, el biogás presenta en su composición gases contaminantes como H₂S y CO₂ cuya concentración debe reducirse, lo que supone un gasto importante para la planta. Una de las alternativas es el uso de tratamientos termoquímicos para la obtención de un sólido adsorbente de bajo coste, útil en la limpieza del biogás. La integración de una etapa de pirólisis junto al digestor anaerobio para tratar el digestato de purín, puede permitir obtener sólidos adsorbentes de bajo coste a partir del subproducto obtenido en la digestión, impulsando así el concepto de economía circular. Durante el proceso de pirólisis la descomposición térmica del sólido produce también un gas combustible que se puede utilizar para generar energía, y a su vez, un producto sólido (*char*) rico en carbono y con propiedades estructurales que pueden ser adecuadas para su uso en la captura de CO₂ y H₂S.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la capacidad de retención (adsorción) de los sólidos procedentes de la pirólisis del digestato de purín. Debido a la variabilidad de la composición del purín, y el efecto importante de su composición sobre las propiedades del *char*, se ha realizado la pirólisis y el estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ y H₂S con algunos de los principales componentes estructurales del mismo, como la lignina, la proteína de soja y la celulosa. A parte del estudio de la capacidad de retención de H₂S de los *chars*, se consideró interesante ver la influencia de la presencia de CO₂ en la retención de H₂S en un proceso de adsorción competitiva. Posteriormente se estudió la viabilidad de la limpieza del gas y la regeneración de los sólidos usados. Para ello se llevó a cabo el tratamiento de los mismos con dos ciclos idénticos de adsorción y posterior desorción. Se ha observado que algunos sólidos presentan quimisorción y pierden eficiencia en cada uso, mientras que otros permanecen prácticamente inalterados. Finalmente, se han aplicado todos los datos obtenidos a un análisis preliminar de las necesidades de sólido adsorbente en una instalación real de digestión anaeróbica.

En este trabajo se ha concluido que la existencia de adsorción competitiva disminuye la eficiencia de retención de los sólidos estudiados, que los compuestos con mayor capacidad de retención de H₂S son la celulosa y la lignina. Aunque la lignina es el compuesto que mejores propiedades de adsorción ha presentado. Dada la gran cantidad de purín procedente de la alta actividad económica en torno a las granjas de cerdos, y a la existencia de plantas de digestión anaeróbica, se ha utilizado el purín para estudiar la instalación integrada, obteniendo resultados positivos en la limpieza del biogás.

Índice

1 Introducción y objetivos	7
2 Materiales, sistemas y procedimientos experimentales	8
2.1 Materiales.....	8
2.2 Sistemas experimentales.....	9
2.2.1 Planta de pirólisis.....	9
2.2.2 Planta de adsorción.....	12
2.3 Procedimientos experimentales.....	14
2.3.1 Pirólisis en lecho fijo.....	14
2.3.2 Adsorción en lecho fijo.....	15
3 Análisis de resultados	15
3.1 Resultados de pirólisis en lecho fijo.....	15
3.1.1 Rendimientos a productos.....	15
3.1.2 Caracterización de los gases.....	17
3.2 Resultados de adsorción en lecho fijo.....	17
3.2.1 Adsorción de 0.7% H ₂ S.....	17
3.2.2 Adsorción de 0.7% H ₂ S+ 40% CO ₂	19
3.3 Análisis del pH.....	22
4 Estudio de balances de una instalación integrada	23
5 Conclusiones	27
6 Trabajos Futuros	27
7 Bibliografía	28

1 Introducción y objetivos

En el trabajo de fin de grado (TFG) que se presenta a continuación, titulado "*Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S*" se ha llevado a cabo en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza. Se ha estudiado la capacidad de adsorción de H₂S por parte del residuo sólido carbonoso o *char* obtenido a partir de diferentes materiales orgánicos presentes en los restos de la ganadería intensiva después de su pirólisis, en condiciones de adsorción simple y competitiva en presencia de CO₂.

Dentro del nuevo Marco 2030 para el clima y la energía que ha adoptado la Unión Europea (UE) en relación con el acuerdo de París, están incluidas algunas metas relacionadas con la emisión de gases de efecto invernadero. Para España esas metas contemplan una reducción para 2030 del 55% de esos gases respecto a 1990, además de una mejora de la eficiencia energética [1].

En España y particularmente en Aragón el sector porcino tiene una elevada importancia, puesto que acapara el 39% de la producción ganadera de nuestro país, además de ser la segunda potencia en carne porcina en Europa y la cuarta en el mundo [2]. Como consecuencia, uno de los principales residuos orgánicos que se generan es el purín, restos de los animales entre los que se encuentran heces, orina y demás restos orgánicos, destinados como uso principal a la fabricación de compost o bien a la disposición en tierras de cultivo [3]. Sin embargo, dada la gran cantidad de purines generados en la actualidad, como consecuencia del aumento de la ganadería intensiva, se produce un sobreabastecimiento que puede crear un problema medioambiental, causando el aumento de la concentración de nitratos en las aguas superficiales y subterráneas, así como la eutrofización de aguas. Por ello, es necesaria la correcta gestión de este residuo de alta concentración en nitrógeno [4].

La producción de biogás mediante el proceso de digestión anaeróbica de los residuos de las granjas de cerdos, es una manera de obtener energía renovable y contribuir con los objetivos adquiridos con la UE. Sin embargo, a pesar de ser una potencia en el sector porcino, España se encuentra muy por debajo de países como Francia, Alemania o Italia en la producción de biogás a partir de los residuos agrícolas. Se estima que existen en nuestro país unas 203 plantas de generación de biogás por digestión anaerobia, frente a las 1600 que se prevé que podrían ser viables de acuerdo con la generación de estos restos [5].

Uno de los motivos de su escaso uso, es que este biogás precisa de una limpieza antes de poder ser utilizado, debido a la presencia de gases contaminantes como son el H₂S y CO₂. Esta limpieza supone un gasto importante para las explotaciones y dificulta la implementación de la digestión anaerobia en las zonas de ganadería. Por este motivo, es necesario la búsqueda de tecnologías de bajo coste para la limpieza del biogás.

En este trabajo, siguiendo la línea de investigación del (GPT) se busca una manera más económica de realizar esta limpieza [6-7], mediante el uso de sólidos adsorbentes de bajo coste. La idea es añadir una etapa de pirólisis junto al digestor anaerobio para aprovechar el digestato (subproducto de la digestión) como materia prima para obtener un sólido adsorbente para la limpieza de CO₂ y H₂S del biogás. Esta estrategia de integración puede permitir, por un lado, gestionar el digestato, residuo cuya problemática no está actualmente solucionada, y por otro reducir los costes de limpieza del biogás.

Durante la pirólisis, los residuos orgánicos se calientan, descomponiéndose en un gas que se

podría valorizar en forma de energía, un *char* sólido que se usaría para la limpieza del biogás [8] y un líquido. En los últimos años, y a raíz de la preocupación por el cambio climático, se ha usado el *char* con distintos objetivos, como la mejora de la calidad del suelo, la eliminación de contaminantes emergentes en el suelo y el agua, la mitigación de las emisiones de GEI y la producción de energía [9].

La capacidad de adsorción del *char* y, por lo tanto, la aplicación a la que se destina depende de las propiedades físico-químicas del mismo (superficie específica, distribución de tamaño de poros, grupos funcionales en las superficies, etc.), que a su vez son función del tipo de materia prima, la temperatura y el tiempo de residencia de pirólisis [10]. Mientras que la adsorción de CO₂ en el *char* está principalmente controlada por fisiorción [10-12], la interacción entre el H₂S y las superficies carbonosas todavía no está del todo estudiada. La existencia de algunos estudios relativos a diferentes técnicas para la limpieza del H₂S en el biogás mediante la adsorción con diferentes *biochars* [13-15] y otros estudios que analizan la influencia del CO₂ en la adsorción de H₂S [16], hacen que la investigación y análisis de otras técnicas y otros restos orgánicos sean interesantes y optimistas en relación con la limpieza del biogás en las plantas de digestión anaeróbica.

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma que relaciona la cantidad de adsorbato en una superficie sólida (adsorbente) con la presión parcial del adsorbato en contacto con la superficie sólida a una temperatura constante [17]. La capacidad de adsorción depende de la composición de la materia prima utilizada. La composición de los purines es poco homogénea y varía en función de la granja. El objetivo principal de este TFG es analizar la capacidad de adsorción de H₂S de *biochars* obtenidos de la pirólisis de los principales residuos de la ganadería intensiva como el purín y sus componentes mayoritarios. Este estudio pretende analizar el comportamiento de los principales componentes estructurales del purín, como son la lignina, celulosa y proteína de soja ya que apenas existen estudios [13-15] que se centren en la adsorción de H₂S mediante *biochar* de purín y sus componentes.

Algunos de los objetivos específicos son:

- Analizar la capacidad de adsorción de H₂S al 0,7 %, de los *chars* obtenidos en la pirólisis a 750 °C de las diferentes materias primas.
- Analizar la capacidad de adsorción de H₂S al 0,7 %, en adsorción competitiva con CO₂ al 40%, de los *chars* obtenidos en la pirólisis a 750 °C de las diferentes materias primas.
- Estudiar los balances de materia de una instalación integrada de digestión anaeróbica, incorporando la limpieza del biogás mediante los productos de la pirólisis a 750 °C.

2 Materiales, sistemas y procedimientos experimentales

En los siguientes apartados, se procede a la descripción tanto de los materiales utilizados en los experimentos, como de las instalaciones y su funcionamiento.

2.1 Materiales

En este trabajo se utilizarán con los restos orgánicos generados en las granjas de ganadería intensiva (purines) así como diferentes compuestos que forman parte directa o indirectamente de los mismos o de otros residuos agrícolas, tales como la celulosa, la proteína de soja y la lignina.

La celulosa es un compuesto químico orgánico habitual en la naturaleza, y que lo convierte en la biomolécula más común en nuestro planeta. Se trata de un biopolímero formado exclusivamente

por moléculas de glucosa (β -glucosa) unidas entre sí por puentes de hidrógeno. Se describe con la fórmula química C₆H₁₀O₅ [18]. Para nuestros experimentos se ha utilizado celulosa comercial distribuida por la empresa Sigma-Aldrich (código Sigma Aldrich C8002).

Se ha trabajado con proteína de soja comercial (Enervit 90% soja) que es interesante analizar debido a que forma parte de la dieta del ganado. Entre las diferentes proteínas que conforman la soja, destacan dos: la β -conglucina y la glicina.

La lignina es un componente fundamental de la pared celular (PC) vegetal; la PC es un complejo extracelular dinámico, que además de la lignina, está básicamente formada por celulosa, hemicelulosa, pectina, proteínas, cutina, suberina y sales minerales, entre otros. Además, es una clase de polímeros orgánicos complejos que forman materiales estructurales importantes en los tejidos de soporte de plantas vasculares y de algunas algas. De ahí que también los se vayan a encontrar en los restos de digestión de diferentes animales [19].

Por último, los purines están compuestos por los restos orgánicos de los animales de ganaderías, entre los que se encuentran heces, orina y demás restos orgánicos [20]. El purín utilizado es una mezcla digerida anaeróticamente de origen vacuno, gallinaza y restos agroalimentarios. Este purín contiene, en peso, un 26,9 % de celulosa, 17,1 % de lignina, 12 % de proteínas, 2,8 % de hemicelulosa, 1,0 % de extractos y 37,5 % de cenizas [21]. El uso principal que se da a estos restos es la fabricación de compost, pero dada la gran cantidad de purines generados en la actualidad, como consecuencia del aumento de la ganadería intensiva, se produce un sobreabastecimiento que puede crear un problema medioambiental. En este trabajo se analizará la capacidad de adsorción de los restos de pirólisis de los materiales mencionados anteriormente, buscando darles un uso y reduciendo así el impacto medioambiental que generan.

2.2 Sistemas experimentales

En este apartado se describirán sendas plantas usadas durante la elaboración de este trabajo, para los experimentos de pirólisis y los de adsorción.

2.2.1 Planta de pirólisis

En la Figura 1 se muestra un esquema del sistema donde se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis de los diferentes compuestos que se estudian y analizan en este trabajo. Las partes principales que constituyen dicho sistema experimental son el suministro y medida del N₂, el reactor de lecho fijo calentado mediante un horno eléctrico cilíndrico y el sistema auxiliar de control, el sistema de condensación de líquidos y el de análisis de gases mediante cromatografía. En la Figura 2 puede observarse una vista general de la planta.

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

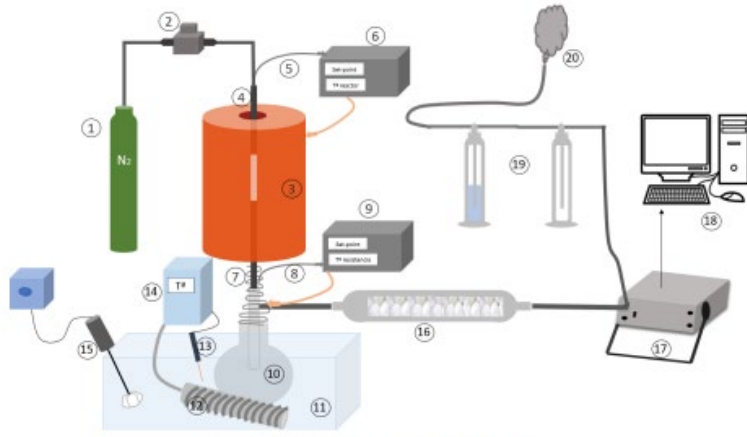


Figura 1. Esquema del sistema experimental de pirólisis

- | | |
|---|---|
| 1- Botella de Nitrógeno | 11- Baño de agua |
| 2- Medidor de flujo de gas | 12- Serpentin refrigerante (dedo frío) |
| 3- Horno | 13- Termopar del baño de agua |
| 4- Reactor | 14- Controlador de temperatura del agua |
| 5- Termopar del reactor | 15- Agitador mecánico |
| 6- Controlador de temperatura del horno | 16- Filtro de algodón |
| 7- Resistencia | 17- Cromatógrafo de gases |
| 8- Termopar | 18- Ordenador |
| 9- Controlador de temperatura de gases | 19- Borboteadores |
| 10- Condensador de vapores | 20- Salida de gases |

Figura 1. Esquema del sistema experimental de pirólisis.

La pirólisis se lleva a cabo en atmósfera inerte de N₂ con un caudal constante de 45 mL (STP)/min.

El horno consiste en un cilindro que puede abrirse longitudinalmente, tal y como puede observarse en la Figura 3 y que una vez cerrado rodea concéntricamente al reactor y que puede alcanzar temperaturas de 1000 °C a una potencia de 1,1 kW y cuya temperatura se modifica mediante un controlador conectado a un termopar que está alojado en el interior.

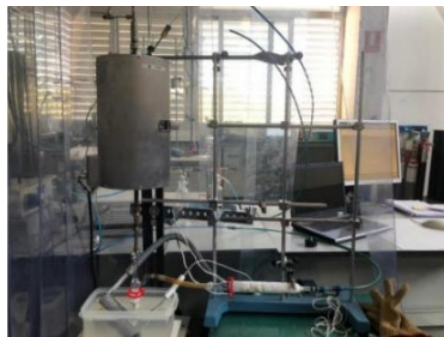


Figura 2. Vista general de la planta.

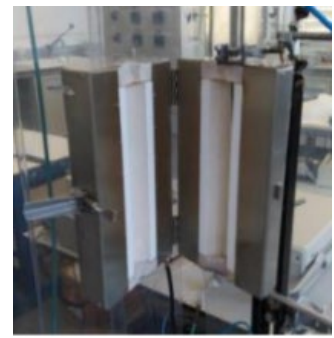


Figura 3. Horno

En el horno se coloca un reactor cilíndrico de acero inoxidable que incluye una rejilla de soporte que impide que el sólido a pirolizar pueda caer a la salida del reactor, tal y como puede observarse en la Figura 4. Así tan solo los gases pueden atravesar la rejilla y llegar al final del reactor.

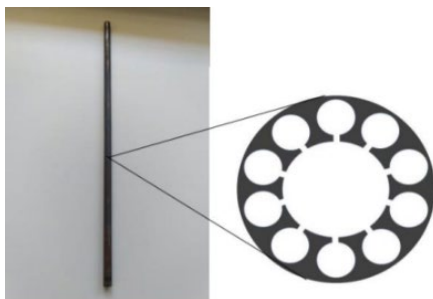


Figura 4. Reactor y detalle de placa soporte

El reactor se cierra por el extremo superior mediante una cabeza unida con tuercas de acero inoxidable, unión de doble cono y juntas tóricas que impiden cualquier fuga de gas. En este punto se introduce un termopar cuyo extremo mide la temperatura del lecho, en la parte central del tubo. La medida de temperatura permite controlar el suministro eléctrico al reactor para aumentar la temperatura con una velocidad de calentamiento constante y mantener la temperatura máxima deseada. En el extremo inferior, por donde se produce la salida de los gases, hay un cierre unido con tuercas de acero y juntas tóricas, conectando una pieza metálica a un condensador de vidrio (Figura 5). La pieza metálica está rodeada de una resistencia a 300°C para evitar que los alquitrans condensen antes de alcanzar el condensador de vidrio, tal y como puede observarse en la Figura 6. El condensador de vidrio está sumergido en un baño con una mezcla de etilenglicol y agua, que se encuentra a una temperatura de -3 °C, y cuya temperatura se regula mediante un serpentín unido a un refrigerador y un termopar sumergido.

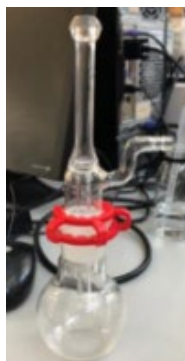


Figura 5. Condensador



Figura 6. Pieza metálica y Resistencia.

A la salida del condensador se encuentra una pieza de vidrio con algodón en el interior y que hace de filtro para evitar que partículas sólidas o líquidas lleguen al cromatógrafo. Cuando los gases atraviesan el filtro de algodón llegan a un micro cromatógrafo de gases (Agilent 3000A) como el que se muestra en la Figura 7. Este equipo toma muestras automáticamente a intervalos regulares de aproximadamente 2,5 min y está conectado a un ordenador donde se puede ver la representación del cromatograma. El cromatograma se compone de varios picos que aparecen en tiempos distintos, correspondientes a los diferentes componentes del gas generado en la pirólisis (CO₂, H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ y H₂S) y al N₂ alimentado, y cuya área es proporcional a la cantidad del compuesto gaseoso generado.



Figura 7. Cromatógrafo



Figura 8. Borboteadores

A la salida del cromatógrafo hay dos borboteadores mostrados en la Figura 8, uno vacío y otro con agua, que actúan de sistema antirretorno. De esta manera se genera presión en el sistema para evitar la entrada de aire como consecuencia de la succión del cromatógrafo. Este sistema también permite observar la posible aparición de fugas o taponamientos en el reactor. El paso del gas produce un burbujeo constante en el borboteador lleno. Si éste cesa significa que en algún punto del sistema se ha producido una fuga o que en el reactor hay un taponamiento que no deja pasar los gases.

2.2.2 Planta de adsorción

En la Figura 9 se muestra el sistema experimental utilizado para la adsorción de H_2S en los *chars*. La planta está formada por un dispositivo de vidrio donde se introduce el lecho de *char*. Este dispositivo se introduce dentro de un horno programable para el control de la temperatura de adsorción. Los gases utilizados son controlados por controladores de flujo másico y son medidos en continuo a la salida del lecho a través de un espectrómetro de masas y un micro cromatógrafo de gases en serie. En la Figura 10 se presenta un esquema de la planta.



Figura 9. Sistema experimental de adsorción en lecho fijo

Para realizar los experimentos de adsorción se utilizan tres gases distintos: N_2 como gas trazador, H_2S solo o combinado con CO_2 como adsorbato y Ar como diluyente, con un caudal total de 65 mL (STP)/min y con una concentración de 0,7 % (vol.) de H_2S . En el caso de la adsorción competitiva se ha trabajado con una concentración de 0,7 % (vol.) y 40 % (vol.) de H_2S y CO_2 , respectivamente.

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO_2 y H_2S .

Todos ellos están controlados mediante medidores de flujo másico calibrados previamente. Las tres corrientes se juntan en una misma línea que pasa por un bypass. Este elemento sirve para desviar la corriente de gas del lecho y estabilizar la señal del espectrómetro de masas antes de cada adsorción. En el lecho se encuentra un tubo de vidrio en forma de U, donde se coloca 0,6 g de material adsorbente (*char*) soportado en lana de vidrio.

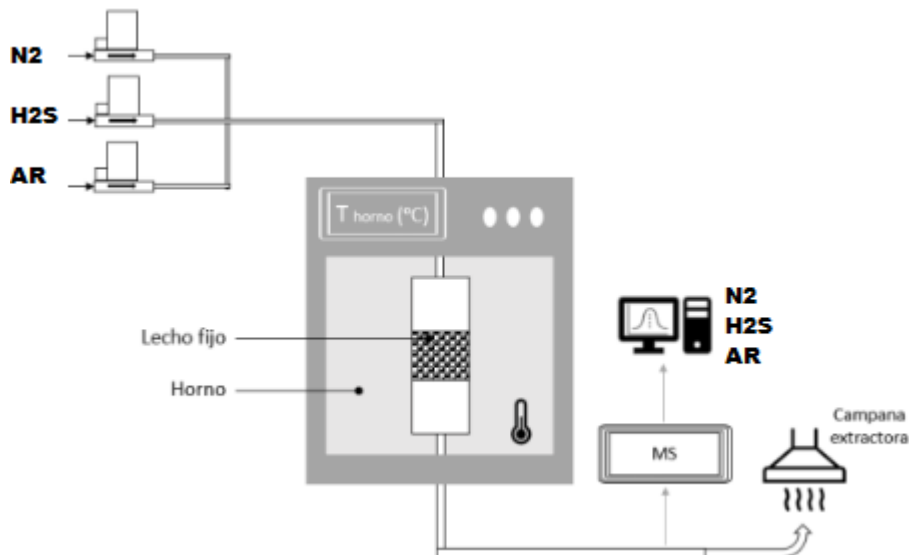


Figura 10. Esquema de la planta de adsorción utilizada en el laboratorio [24].

Dicho lecho está colocado dentro de un horno para controlar la temperatura de calentamiento hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$. Además, en su interior dispone de un ventilador que hace que la temperatura sea homogénea en todas las partes del reactor.

En la línea de salida del reactor está la sonda del espectrómetro de masas para analizar los gases existentes en la corriente de manera continua. La sonda está formada por un capilar rodeado de una resistencia para evitar la condensación de compuestos. El espectrómetro de masas (Hiden Analytical QIC-20) es un equipo que permite analizar en continuo gases a presiones cercanas a la atmosférica. El equipo toma medidas en continuo de las señales que proporcionan cada uno de los gases según sus masas (14, 34, 40 y 44 para N_2 , H_2S , Ar y CO_2 respectivamente) y que son proporcionales a los moles de cada una de ellas. De este modo se obtiene la evolución con el tiempo de la concentración volumétrica de los gases de salida. Este equipo trabaja con un sistema de alto vacío por lo que el encendido y apagado del mismo debe hacerse siguiendo un protocolo para generar el vacío en el encendido y no romperlo bruscamente en el apagado.



Figura 11. Espectrómetro de masas QIC-20

Para el análisis de la capacidad de adsorción competitiva entre H₂S y CO₂, se ha colocado un micro cromatógrafo de gases en serie con el espectrómetro de masas, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en ambos.

2.3 Procedimientos experimentales

En este apartado se procede a describir y explicar los pasos seguidos en la realización de los experimentos necesarios para la recolección de datos, que se analizarán posteriormente.

2.3.1 Pirólisis en lecho fijo

Se va a proceder a describir detalladamente los pasos a seguir en los experimentos de pirólisis realizados.

Antes de montar el sistema, se deben pesar previamente los componentes que sufrirán cambios de masa después del experimento (reactor, pieza metálica, condensador y filtro de algodón). Por diferencia de peso se obtendrán parte de los datos necesarios para comprobar el cierre del balance de materia del experimento.

Una vez realizada esta tarea, se introduce en el reactor lana de vidrio encima de la rejilla para sostener la muestra, se pesa el reactor con la lana, y se procede a pesar e introducir la muestra a pirolizar, y se vuelve a pesar el reactor. Se une el reactor a la pieza metálica y al termopar por los extremos correspondientes, y se asegura que estén bien sellados, para evitar fugas. Se coloca el reactor en el horno sujetado mediante unas pinzas para fijar su posición, y se coloca por debajo el condensador sumergido en el etilenglicol a -3°C. Es necesario engrasar la boquilla de contacto del condensador con la pieza metálica. Al condensador se une el filtro de algodón que irá conectado al cromatógrafo y este a los borboteadores, cuya salida va directamente a la campana extractora.

Una vez conectado todo el sistema es necesario comprobar que no existen fugas en ningún punto. Para ello se comprueban los caudales a la entrada y salida de la planta del N₂ suministrada. Una vez comprobada la no existencia de fugas se aísla con lana de vidrio la resistencia inferior y la parte superior donde se encuentra la unión del reactor con el termopar y la entrada de N₂.

Se programa la temperatura de la resistencia a 300°C y el reactor a una temperatura de 750°C con rampa de calentamiento de 10°C/min manteniendo la temperatura final de pirólisis durante 1 h.

Finalizado el experimento, se reducen las temperaturas de consigna de los controladores, se deja enfriar el horno a temperatura ambiente, se pesan los componentes mencionados al principio (reactor, pieza metálica, condensador y filtro de algodón), se recupera el del reactor, y por diferencia de pesada se obtienen las masas de líquido y sólido. Además, se obtienen los datos de los gases del cromatógrafo para posteriormente calcular los rendimientos a productos de pirólisis.

2.3.2 Adsorción en lecho fijo

En este punto se va a describir el proceso seguido en los experimentos de adsorción.

Inicialmente, se procede a pesar la muestra del sólido adsorbente en el reactor de vidrio, soportado en lana de vidrio, y se anota este valor junto con las condiciones del laboratorio. El reactor cargado se coloca dentro del horno. Por el extremo superior se conecta la alimentación de gases y el extremo inferior se lleva a la campana de extracción pasando por el sensor del espectrómetro de masas y del cromatógrafo en el caso de la adsorción competitiva.

El experimento comienza con una primera fase de desgasificación a 150 °C con N₂ durante 30 minutos para limpiar el sólido. Mientras tanto se hace pasar la mezcla de gases por el bypass atravesando el espectrómetro de masas y el cromatógrafo de gases para estabilizar la señal del equipo. Pasado este tiempo, se baja la temperatura del horno a 25 °C y se sigue pasando N₂ hasta que el lecho está frío. Se vuelve a pesar el reactor, y se vuelve a conectar en el horno. Para mantener la temperatura del lecho a 25 °C se introduce dentro de un vaso refrigerado. Cuando el lecho se mantiene a 25 °C se inicia el proceso de adsorción atravesando el lecho con la mezcla de gases. La adsorción comienza cuando la masa 14 del N₂ aparece en el espectrómetro de masas y el caudal, sin modificar las concentraciones, se mantiene constante durante 3 horas para asegurar una adsorción completa. Tras el proceso de adsorción a 25 °C, se procede a aumentar la temperatura del horno hasta 150 °C en atmósfera inerte de Ar durante 30 minutos. Este incremento en la temperatura del lecho hará que el H₂S adsorbido en él se desorba. Finalmente se obtienen los datos del programa a partir de los cuales se analizarán las capacidades de adsorción del para las concentraciones empleadas.

Dado que la señal del espectrómetro de masas presenta deriva durante el ciclo de adsorción, y para evitar errores de medición y cálculo, se ha calculado la cantidad desorbida durante el ciclo de desorción, correspondiente al fenómeno de fisorción. Tras este ciclo, y mediante un análisis elemental se mide la concentración (%) de azufre en el *char*. A partir de los mg H₂S/g se conoce el azufre retenido en la muestra (quimisorción). La suma de la cantidad obtenida mediante la desorción (fisorción) y la quimisorción será la capacidad de adsorción total de la muestra.

Para la adsorción competitiva se utilizó un cromatógrafo de gases en serie con el espectrómetro de masas para poder comparar los datos de ambos y obtener las capacidades de adsorción por medio de ambos equipos.

3 Análisis de resultados

3.1 Resultados de pirólisis en lecho fijo

3.1.1 Rendimientos a productos

Dado que el principal objetivo de este trabajo es analizar la adsorción de los *chars* obtenidos por

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

pirólisis, se han realizado experimentos de pirólisis para obtener suficiente muestra para el análisis de adsorción de H₂S y H₂S/CO₂. El análisis detallado de los resultados de estos experimentos y su estudio quedan contemplados en otros trabajos del proyecto de investigación [7, 22-23].

En la Tabla 1 se muestran los rendimientos a las distintas fracciones obtenidas de los experimentos de pirólisis de celulosa, lignina, soja y purín realizados a 750 °C ± la desviación estándar correspondiente.

Tabla 1. Rendimientos a las distintas fracciones de pirólisis en lecho fijo.

	Char (%)	Líquido (%)	Gases (%)
Celulosa	16,18 ± 1,54	66,55 ± 3,22	16,82 ± 1,51
Soja	22,08 ± 5,51	62,10 ± 8,6	9,96 ± 1,07
Purín	41,61 ± 1,25	37,82 ± 2,80	22,05 ± 1,95
Lignina	31,40 ± 0,41	50,73 ± 0,21	15,96 ± 0,06

En la Figura 12 se comparan los rendimientos a las distintas fracciones obtenidas. A partir de estos resultados se puede observar que el rendimiento a líquidos es siempre el más elevado sin importar el material. También se puede comprobar que el purín y la lignina producen mayor cantidad de cantidad de char. Esto puede ser un dato a tener en cuenta si se demuestra que son buenos sólidos adsorbentes para la retención de CO₂ y H₂S.

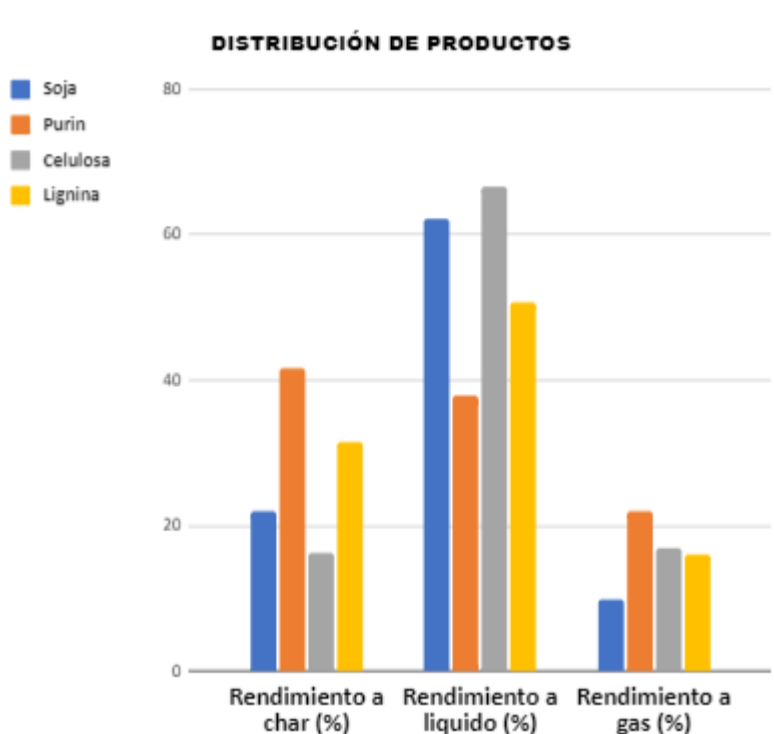


Figura 12. Comparativa de rendimientos de productos a 750°C de los diferentes compuestos.

3.1.2 Caracterización de los gases

En la Tabla 2 se muestran las cantidades totales de los diferentes gases producidos durante la pirólisis, de los experimentos realizados. Tal y como se ha comentado previamente el análisis se realiza mediante un micro cromatógrafo de gases en continuo a la salida de la instalación. Una vez finalizada la pirólisis, se procede a comprobar los resultados a través del programa Agilent Cerity. Conocidas las cantidades de los gases y los rendimientos, se calcula el porcentaje correspondiente a cada uno de ellos. El tiempo en el que se produce la detección permite identificar y cuantificar el compuesto a partir del área de la curva obtenida a cada tiempo.

Tabla 2. Cantidades de gases en mg producidos en la pirólisis de los distintos materiales.

	H ₂ (mg)	CH ₄ (mg)	CO (mg)	CO ₂ (mg)	C ₂ H ₄ (mg)	C ₂ H ₆ (mg)	H ₂ S (mg)
Soja	12,74 ± 3,15	16,49 ± 5,75	206,03 ± 39,68	328,69 ± 61,16	2,16 ± 0,62	4,18 ± 1,58	1,56 ± 0,88
Purín	4,56 ± 1,15	11,22 ± 2,67	12,62 ± 5,44	69,65 ± 10,90	1,21 ± 0,72	4,31 ± 0,78	1,32 ± 0,75
Celulosa	1,78 ± 0,30	6,05 ± 1,47	36,25 ± 3,28	52,26 ± 5,53	0,56 ± 0,05	0,92 ± 0,10	0
Lignina	4,75 ± 0,76	13,62 ± 1,96	27,87 ± 3,47	66,29 ± 9,24	0,41 ± 0,06	1,13 ± 0,18	0,12 ± 0,03

A continuación, se muestran los porcentajes de dichos gases generados respecto al total de material introducido al reactor.

Tabla 3. Porcentaje de los gases de pirólisis sobre la muestra introducida al reactor.

	Peso (g)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	H ₂ S (%)
Soja	2,43	0,52	0,68	8,48	13,53	0,09	0,17	0,06
Purín	2,6	0,18	0,43	0,49	2,68	0,05	0,17	0,05
Celulosa	2,97	0,06	0,20	1,22	1,76	0,02	0,03	0,00
Lignina	3,44	0,14	0,40	0,81	1,93	0,01	0,03	0,00

Además del N₂, presente hasta completar el 100%, los compuestos que se generan en mayor cantidad son CO y CO₂ como es de esperar dada la composición elemental de los materiales de partida. Se observan además cantidades mínimas de gases combustibles como CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e H₂. Es interesante ver que tanto la celulosa como la lignina son los compuestos que menos cantidad de CO₂ y de H₂S producen en su descomposición, ambos gases son los que se desean reducir posteriormente de la corriente de biogás.

3.2 Resultados de adsorción en lecho fijo

3.2.1 Adsorción de 0,7% H₂S

En este apartado (Tabla 4) se presentan los resultados del análisis elemental, de los *chars* obtenidos para los cuatro materiales antes de someterlos al ciclo de adsorción, para tener en cuenta las cantidades de azufre ya existentes en las muestras, así como conocer los resultados

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

obtenidos una vez finalizado el ciclo de desorción.

Tabla 4. Análisis elemental de % H₂S en el antes y después de la adsorción y mg H₂S / g sólido retenido.

	%S antes de adsorción	%S después de desorción	mg H ₂ S/g sólido retenido
Soja	0	0,40	4,22
Purín	1,40	3,7	24,44
Celulosa	0	0,23	2,44
Lignina	0,16	2,29	22,59

La capacidad de adsorción de cada muestra vendrá determinada por la suma de la capacidad de desorción mostrada en la Tabla 5 (mg/g) más la cantidad de H₂S retenido en el sólido (Tabla 4), calculada como la diferencia entre el % S presente en él una vez finalizado el proceso de desorción y el existente antes de someterlo al ciclo de adsorción. Para que puedan sumarse ambos datos, es necesario transformar la diferencia de %S a mg H₂S multiplicando por la relación de las masas molares (34/32).

Como se ha explicado anteriormente, el espectrómetro de masas presenta una deriva durante el ciclo de adsorción, y los datos extraídos del espectrómetro de masas referentes a la adsorción pueden incluir errores. Es por eso que calculamos la capacidad de adsorción a través de la desorción y el análisis elemental.

Para el cálculo de la capacidad de desorción se obtienen datos del espectrómetro de masas de cantidades de los gases a estudiar (H₂S y CO₂), del gas trazador (N₂) y del diluyente (Ar) en cada toma de tiempo. Dichos datos se trasladan a % para obtener el caudal parcial de cada gas en función del total, calculado como:

$$\text{Caudal introducido de Ar} / \% \text{ Ar en la mezcla} * 100.$$

Obtenido el caudal total, obtenemos el caudal de H₂S que podemos representar frente al tiempo. La resta del área bajo la curva de desorción de H₂S permite obtener el volumen de H₂S desorbido durante todo el ciclo de desorción, con el que podemos calcular los moles y la cantidad de mg desorbidos en el proceso. Conocida la cantidad de *char* utilizado, se obtiene la capacidad de desorción del material.

Tabla 5. Capacidades de adsorción y desorción.

	Capacidad de adsorción (mg/g)	Capacidad de desorción (mg/g)
Soja	5,29	1,07
Purín	27,25	2,81
Celulosa	17,25	14,81
Lignina	29,85	7,26

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

Durante los diferentes experimentos se producen dos fenómenos, la llamada fisiorción o adsorción física, y la quimisorción. En esta última las moléculas de adsorbato forman enlaces químicos fuertes con las moléculas del adsorbente y pasan a formar parte del sólido. No es posible la desorción lo que reduce la capacidad de adsorción del sólido. Durante la fisiorción el compuesto se adsorbe a la superficie del sólido y conserva su naturaleza química, y por tanto puede desorberse.

Analizando los resultados obtenidos, podemos observar que la celulosa presenta una alta capacidad de adsorción. Además, puesto que las capacidades de adsorción y desorción son prácticamente las mismas podemos determinar que solo existe fisiorción, y que por tanto casi todo lo que se retiene en el ciclo de adsorción, se puede desorber.

La lignina es el compuesto que presenta una capacidad de adsorción más alta. Sin embargo, se observa fenómeno de quimisorción ya que hay una alta diferencia entre la cantidad adsorbida y la desorbida, por lo que en él se queda retenido H₂S.

La soja muestra resultados poco relevantes ya que apenas adsorbe, con lo que no será útil bajo estas condiciones para retener H₂S.

Finalmente, el purín que es el material más abundante y que presenta interés, no muestra una alta capacidad de adsorción y presenta quimisorción, lo que puede deberse a la presencia de lignina.

3.2.2 Adsorción de 0,7% H₂S + 40% CO₂

En este apartado (Tabla 6) se presentan las capacidades de adsorción de los diferentes materiales ensayados, tras realizar un primer ciclo de adsorción y desorción, y tras realizar un segundo ciclo idéntico.

Tabla 6. Capacidades de adsorción y desorción en los ciclos 1 y 2.

	Ciclo 1		Ciclo 2	
	Capacidad de adsorción (mg/g)	Capacidad de desorción (mg/g)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Capacidad de desorción (mg/g)
Soja	3,73	3,64	6,66	5,17
Purín	13,06	2,15	5,11	2,10
Celulosa	12,38	10,48	11,99	10,61
Lignina	17,08	4,39	7,88*	4,86*

Analizando los resultados obtenidos se puede observar que en el caso de la soja (Figura 16), la diferencia entre ciclos es mínima, es decir, apenas adsorbe H₂S, tal y como ocurría en el ciclo de adsorción al 0,7%. Por ello, también en el caso de la adsorción competitiva no se trata de un compuesto adecuado para los objetivos que se están estudiando.

En los casos del purín y de la lignina ocurre algo similar. La capacidad de adsorción en el segundo ciclo se reduce respecto al primero. Esto demuestra que existe un proceso de quimisorción que da

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

lugar a una pérdida de capacidad de retención debido a que en cada ciclo se queda retenido parte del H₂S. Esto se puede observar en la Figuras 13 y 15 donde se observa que el área bajo la curva de adsorción, es menor en ambos compuestos en el segundo ciclo que en el primero. Sin embargo, es interesante destacar que poseen una alta capacidad de retención, principalmente en el primer ciclo.

Finalmente, la celulosa (Figura 14) presenta una capacidad de retención similar a la obtenida bajo adsorción simple y además presenta adsorción física (fisisorción), ambos ciclos son similares y la mayor parte del H₂S que se adsorbe se desorbe.

En cuanto a la capacidad de adsorción de CO₂ en los chars, su estudio es difícil. Los datos obtenidos en el espectrómetro de masas presentan una deriva importante debido a que el proceso de adsorción es selectivo hacia H₂S, produciendo un incremento en la concentración de CO₂ al inicio de la adsorción. Por otro lado, en los datos obtenidos en el micro cromatógrafo de gases se observan curvas muy similares en todos los chars obtenidos.

Es importante destacar como los resultados obtenidos muestran una disminución de la capacidad de adsorción en la adsorción competitiva frente a la adsorción del 0,7% H₂S. Es probable que esto se deba a que el CO₂ esté ocupando poros del char, evitando el acceso del H₂S.

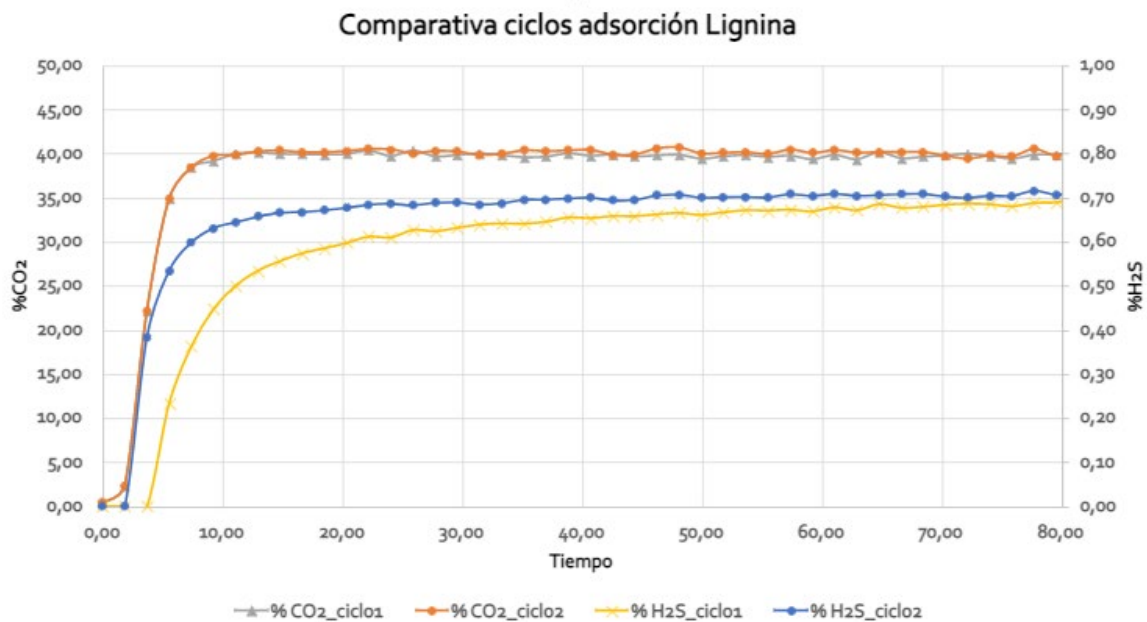


Figura 13. Comparativa ciclos adsorción a 0,7% H₂S + 40% CO₂ de los es de pirólisis a 750°C

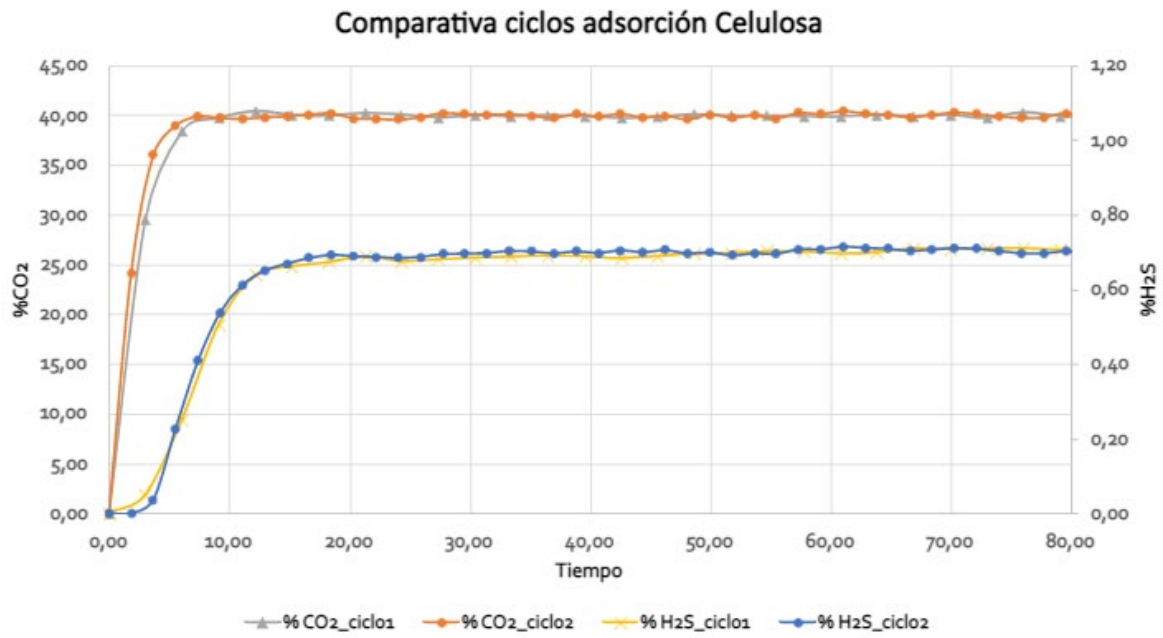


Figura 14. Comparativa ciclos adsorción a 0.7% H_2S + 40% CO_2 de los es de pirólisis a 750°C

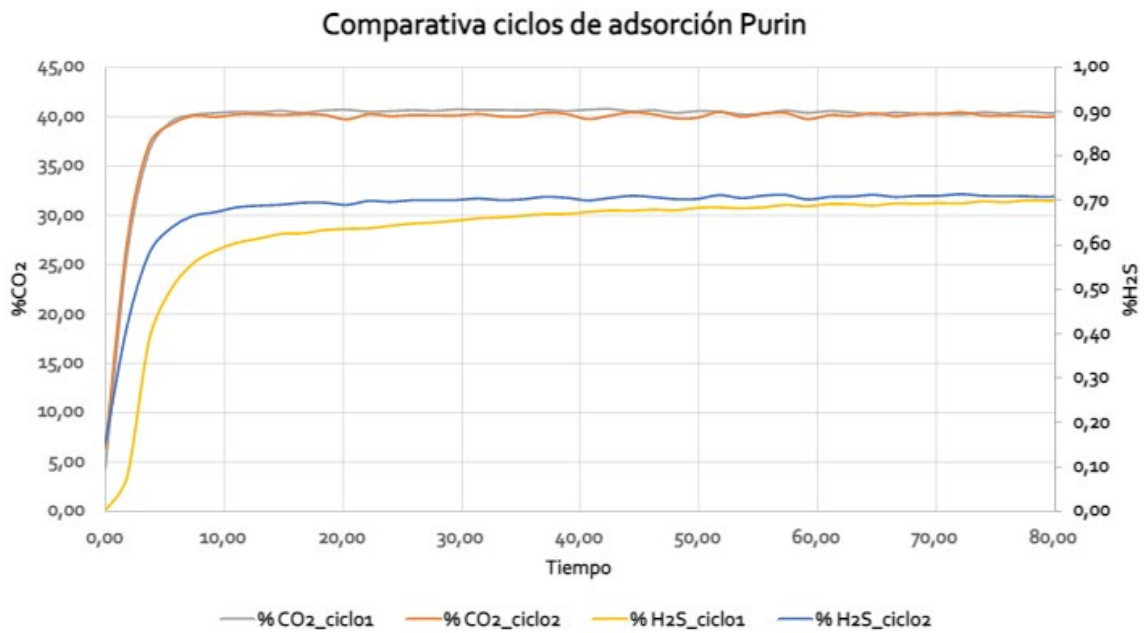


Figura 15. Comparativa ciclos adsorción a 0.7% H_2S + 40% CO_2 de los es de pirólisis a 750°C

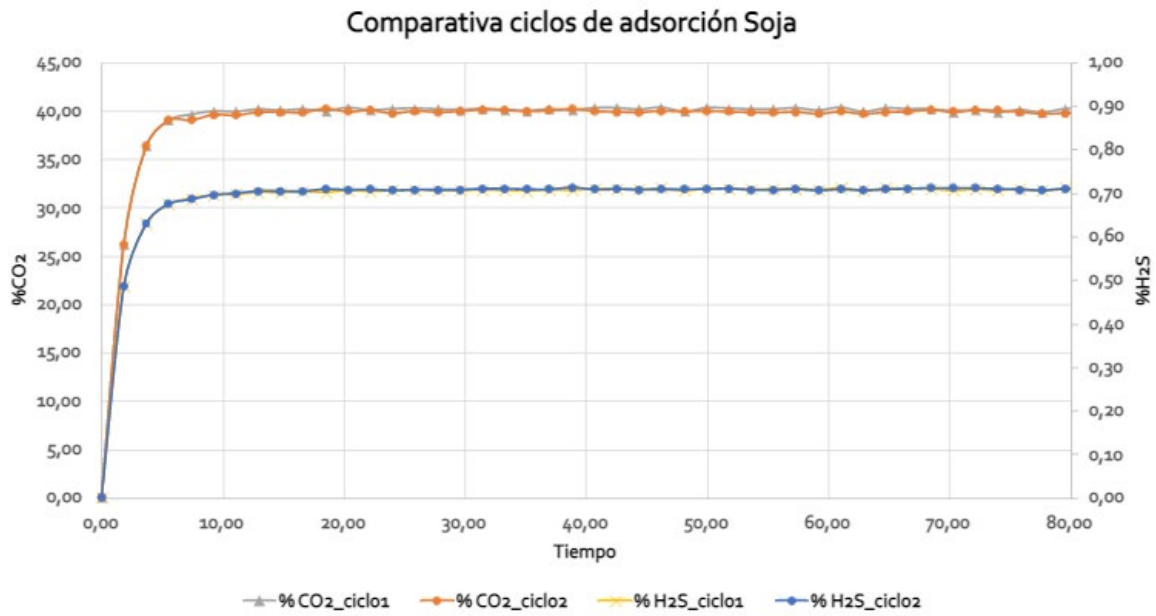


Figura 16. Comparativa ciclos adsorción a 0,7% H₂S + 40% CO₂ de los es de pirólisis a 750°C

3.3 Análisis del pH

En las tablas siguientes (Tablas 7 y 8) se muestran los pH de cada muestra pirolizada a 750 °C y expuesta a ciclos de adsorción de 0,71% de H₂S, y al ciclo de adsorción competitiva.

Tabla 7. pH de las muestras para diferentes cantidades de H₂S (adsorción simple).

Muestra	% H ₂ S	pH
Soja	-	8,54
	0,71%	7,52
Purín	-	7,96
	0,71%	7,84
Celulosa	-	10
	0,71%	9,2
Lignina	-	12,61
	0,71%	12,43

Tabla 8. pH de las muestras adsorción competitiva

Muestra	% H ₂ S + %CO ₂	pH
Soja	0,71 + 40	7,51
Purín	0,71 + 40	7,79
Celulosa	0,71 + 40	9,37
Lignina	0,71 + 40	12,44

Los resultados mostrados en las Tablas 7 y 8, muestran cómo disminuye el pH de las muestras adsorbidas respecto a las iniciales, debido a la naturaleza ácida del H₂S, demostrando que efectivamente existe adsorción de H₂S.

4 Estudio de balances de una instalación integrada

La digestión anaeróbica es un proceso biológico en el que en ausencia de oxígeno la materia orgánica se transforma por la acción de bacterias en biogás y en digestato. Este proceso es usado para tratar los restos agrícolas y ganaderos para la obtención de biogás y material de abono. El biogás es un gas combustible con un poder calorífico por m³ equivalente al de 0,6 L de gasoil. Sus usos potenciales son combustibles para la producción de calor en calderas, combustible en vehículos, para generar electricidad o, una vez purificado, para ser introducido a redes de gas natural. En este estudio se pretende usar el biogás como fuente de energía de la propia instalación ganadera. Sin embargo, se requiere la reducción de gases contaminantes como CO₂ y H₂S. Para ello en este trabajo se pretende hacer un estudio simplificado de una instalación integrada (Figura 17), tomando datos de funcionamiento del equipo de digestión anaerobia de una instalación real [25]. Se pretende hacer un estudio preliminar de viabilidad de un sistema circular donde se traten los residuos, se produzca biogás y se pueda utilizar el digestato para el proceso de limpieza del mismo.

Dicho sistema circular está compuesto por un tanque de digestión anaeróbica, donde además de los purines se introducen restos agrícolas para un funcionamiento adecuado del proceso de digestión en cuanto a la relación C/N requerida. Asimismo, se recircula una fracción acuosa procedente de la separación del líquido de pirólisis obtenido posteriormente. En el tratamiento anaeróbico se producen dos corrientes, una de biogás y otra de digestato. Dicha corriente de digestato entra en un tanque de centrifugado para separar una fracción sólida húmeda y una fracción líquida que se acondiciona y puede utilizarse como agua de riego con valor fertilizante. La fracción sólida con un alto porcentaje de humedad se introduce en un secadero separando agua y la fracción sólida seca, que se alimenta finalmente al reactor de pirólisis. La descomposición térmica en el mismo da lugar a tres fracciones: un líquido de pirólisis que se usa para la producción de bio-oil, una corriente de gas de pirólisis y finalmente el sólido o que se lleva a un adsorbedor donde se utiliza para reducir la concentración de contaminantes tanto del biogás como de la corriente de gas de pirólisis.

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

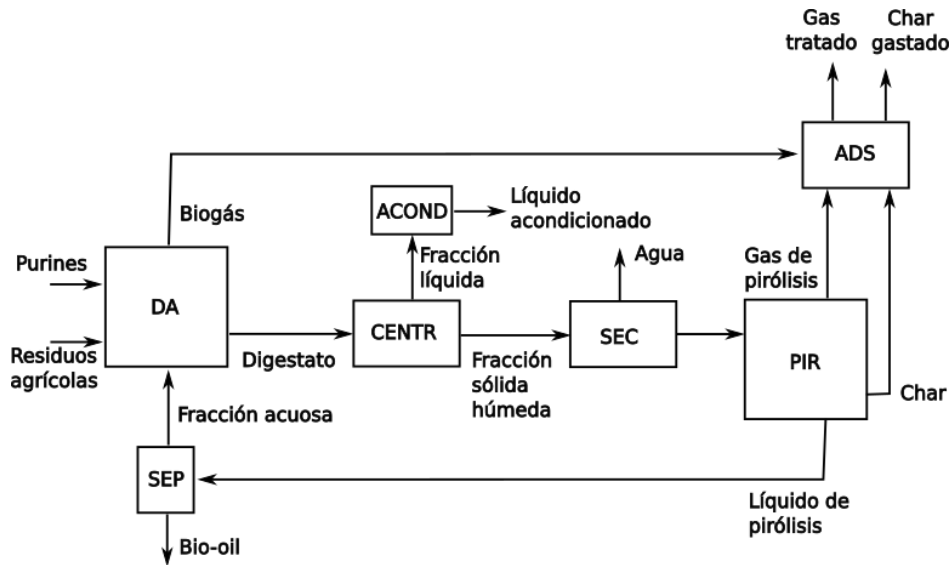


Figura 17. Sistema integrado de valorización de residuos de biomasa producidos en el interior o en las inmediaciones de instalaciones de ganadería intensiva. DA: Digestor anaerobio, CENTR: Centrífuga, ACOND: Sistema de acondicionamiento de la fracción líquida del digestato, SEC: Secadero de la fracción sólida húmeda del digestato, PIR: Reactor de pirólisis, ADS: Equipo de adsorción, SEP: Separador de las fracciones acuosa y orgánica (bio oil) del líquido de pirólisis.

La planta de digestión anaerobia se alimenta con una mezcla de purín y residuos agrícolas. Se trata por tanto de un proceso de co-digestión. Esto se debe a que la co-digestión presenta ventajas como, compensar las carencias de cada uno de los sustratos por separado, aprovechar la complementariedad de las composiciones para permitir perfiles de proceso más eficaces, compartir instalaciones de tratamiento, unificar metodologías de gestión, amortiguar las variaciones temporales en composición y producción de cada residuo por separado y reducir costes de inversión y explotación.

Esta planta [25] es capaz de gestionar 9100 t de purín y 2200 t de residuos agrícolas al año para obtener unos 800000 m³ de biogás al año (68% CH₄, 28% CO₂, 2% N₂, 1% O₂ y 1% H₂S). Realizando una estimación de la densidad del biogás obtenido en función de dicha composición se obtiene un valor de 1024 g/m³, por lo que se obtendrán 819,4 t de biogás/año.

Se conocen también datos de la fase de centrifugación, en la que el producto de la digestión se separa en una fracción líquida (70%) y una fracción sólida húmeda que procederá a pasar al proceso de secado, para reducir la humedad de la misma (65%) [25]. En el proceso de secado, se reduce la humedad del sólido de un 65% a un 11,3% (humedad de las muestras de purín utilizadas en el estudio experimental de este trabajo). El sólido seco se introduce al reactor de pirólisis. En base a los datos obtenidos en los experimentos realizados en este trabajo, el rendimiento de la pirólisis a las distintas fracciones es 22% de gases, 40,5% de char, y 37,5% de líquidos.

Finalmente se han obtenido datos del tratamiento de los líquidos resultantes de la pirólisis para su transformación en bio-oil. En dicha transformación se producen un 18% de residuos en forma de fracción acuosa que contiene aceite piroleñoso y otros minoritarios que se reciclan a la cámara de digestión anaeróbica [26] mientras que el 82% restante constituyen la fracción orgánica o bio-oil.

Con todos estos datos se procede a realizar los balances de materia para conocer las cantidades que se manejan:

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

Balance de materia global en el digestor (caudales máxicos en t/a). Los datos de purín y restos agrícolas corresponden a datos de la planta que se ha tomado como referencia, y la fracción acuosa resulta del cálculo de los balances del proceso integral.

$$P + FA + RA = B + D \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde P se refiere a la corriente de purines, FA a la fracción acuosa, RA a la corriente de restos agrícolas, B a la corriente de biogás obtenido y D a la de digestato obtenido.

$$9100 + 84,4 + 2200 = 819,4 + D \quad D = 10565 \text{ t/a}$$

Balance de materia global en la centrífuga. Teniendo en cuenta los datos obtenidos de la instalación tomada como referencia, en el proceso de centrifugación se obtiene un 30% de fracción sólida húmeda (FSH) y el resto de fracción líquida (FL) [25].

$$FSH = D * 0,3 \quad [\text{Ec. 4}]$$

$$FL = D * 0,7 \quad [\text{Ec. 5}]$$

Donde FSH corresponde a la fracción sólida húmeda y FL a la fracción líquida.

$$FL = 7395,5 \text{ t/a} \quad FSH = 3169,5 \text{ t/a}$$

Balances de materia en el secadero: la humedad del 11,3% corresponde al purín descrito en el apartado 2.1 y utilizado en el estudio experimental de este TFG.

$$\text{Balance al agua: } 0,65 * 3169,5 = A + 0,113 * FSS \quad [\text{Ec. 6}]$$

$$\text{Balance al sólido: } 0,35 * 3169,5 = 0,887 * FSS \quad [\text{Ec. 7}]$$

Donde FSS es la corriente de fracción sólida seca y A es la corriente de agua separada.

$$FSS = 1250,6 \text{ t/a} \quad A = 1918,8 \text{ t/a}$$

Balance en el reactor de pirólisis, los rendimientos de la pirólisis corresponden a los obtenidos en este TFG (Tabla 1).

$$LP = 0,375 * FSS \quad [\text{Ec. 8}]$$

$$SP = 0,405 * FSS \quad [\text{Ec. 9}]$$

$$GP = 0,22 * FSS \quad [\text{Ec. 10}]$$

Donde LP es líquido de pirólisis, SP es el sólido de pirólisis y GP es el gas de pirólisis.

$$LP = 469,0 \text{ t} \quad SP = 513,1 \text{ t} \quad GP = 275,1 \text{ t}$$

Balance de formación de bio-oil en el separador, donde se obtiene un 82% de Bio-oil [26].

$$FA = LP * 0,18 \quad [\text{Ec. 11}]$$
$$FA = 84,4 \text{ t} \quad BO = 384,6 \text{ t}$$

Donde FA es la fracción acuosa del líquido de pirólisis y BO es la fracción orgánica o bio-oil.

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

Balance en el adsorbedor de gas, donde tras realizar los experimentos se conoce que la capacidad de adsorción del purín utilizado en este trabajo es 13,06 mg/g. La corriente de gas procedente de la pirólisis, al tratarse de purín que apenas produce H₂S en su descomposición, asumimos que no reacciona con el usado para limpiarlo.

$$B + GP + SP = SG + GT \quad [\text{Ec. 12}]$$

$$SG = SP + H_2S_{\text{adsorbido}} \quad [\text{Ec. 13}]$$

$$GT = B + GP - H_2S_{\text{adsorbido}} \quad [\text{Ec. 14}]$$

$$H_2S_{\text{adsorbido}} = SP * CA \quad [\text{Ec. 15}]$$

Donde SG corresponde al sólido gastado, GT al gas tratado y CA es la capacidad de adsorción.

$$SG = 513,1 \text{ t/a} \quad GT = 1087,9 \text{ t/a}$$

Conocidos todos los datos y los balances de materia correspondientes, se procede a hacer los cálculos, de los cuales se obtiene que la fracción acuosa redirigida a la cámara de digestión es de 84,4 t/a, la cantidad que se produce en la salida del digestor es de 10565 t/a y finalmente que la cantidad de sólido que se produce en la pirólisis es de 513,1 t/a. Este resultado resulta interesante para conocer la cantidad de H₂S que se puede limpiar del biogás obtenido. En el biogás hay un 1% en volumen de H₂S, lo que supone 800.000 m³/a, con una densidad 1,36 kg/m³, hacen unas 10,9 t/a. En este trabajo se ha obtenido una capacidad de retención del purín en el ciclo de adsorción competitiva (Tabla 6) de 13,06 mg/g. Si hacemos cálculos con el disponible se obtiene que es posible limpiar 6,7 t H₂S/a, lo que supone un 61,5 % del H₂S emitido. Se trata de un valor importante, teniendo en cuenta que también se puede adsorber parte del CO₂ presente.

A modo de resumen de los resultados de los balances, se representan sobre el diagrama de bloques de la instalación propuesta los caudales obtenidos, en t/a.

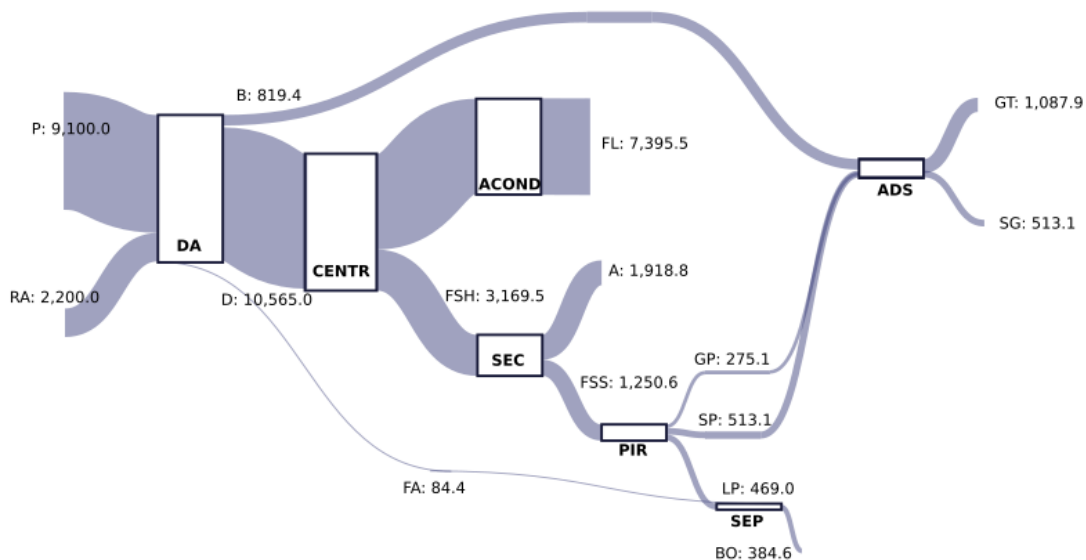


Figura 18. Resultados de caudales (en t/a) de las distintas corrientes en la instalación integrada propuesta digestión anaeróbica - pirólisis - adsorción. P: Purines, RA: Restos agrícolas, G: Digestato, B: Biogás, FA: Fracción acuosa (alimentada al digestor anaerobio), FSH: Fracción sólida húmeda, FL: Fracción líquida, A: Agua, FSS: Fracción sólida seca, GP: Gas de pirólisis, SP: Sólido de pirólisis (), LP: Líquido de pirólisis, BO: Bio-oil, GT: Gas tratado, SG: Sólido gastado.

5 Conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo han reflejado que existen grandes diferencias en la capacidad de retener H₂S de los sólidos estudiados. En el caso de la soja se observa una capacidad de adsorción de 5,29 mg/g, mientras que la lignina, el compuesto que mejores resultados presenta, la capacidad de adsorción es 29,85 mg/g. En el caso del purín se observa una capacidad de adsorción de 27,25 mg/g, debido a la presencia de lignina y posiblemente debido a la presencia de cenizas en su composición.

De este trabajo también se puede concluir que la adsorción competitiva en presencia de una corriente de 40% CO₂ reduce notablemente la capacidad de adsorción de los materiales estudiados. Esto posiblemente se deba a que el CO₂ esté ocupando poros del que no puede ocupar el H₂S. También ha quedado demostrado, tanto mediante el estudio elemental como con el doble ciclo de adsorción competitiva, que la lignina y el purín de cerdo presentan quimisorción, frente a la fisisorción observada en los casos de la celulosa y la proteína de soja.

Por otra parte, se comprueba que la adsorción de H₂S en los sólidos estudiados da lugar a una reducción del pH de los mismos, debido a la acidez del gas.

Con los datos de capacidad de retención de H₂S en el purín, obtenidos a partir de los experimentos de adsorción competitiva realizados, se ha estudiado la posibilidad de implementar un sistema circular de limpieza del biogás. Se plantea una instalación integrada que incluye la co-digestión anaeróbica de purines y residuos agrícolas, la separación del subproducto digestato en dos fracciones, líquida y sólida, y la obtención de un sólido adsorbente a partir de la pirólisis de la fracción sólida seca. Para resolver los balances de materia se han obtenido datos de caudales de alimentación al proceso de una planta de digestión anaerobia real. Se han observado resultados positivos, puesto que es posible realizar una reducción aproximada del 61,5 % del H₂S presente en el biogás producido, lo que supone un valor alto teniendo en cuenta la presencia de CO₂ en el biogás, y del cual también se retiene una parte. Todo esto lleva a la conclusión positiva de seguir estudiando acerca del tema que se trata en este trabajo.

Como conclusión general de este trabajo se obtiene que el sólido de bajo coste procedente del digestato de purín puede contribuir a la reducción parcial del H₂S presente en el biogás, y que sería necesario el estudio de otros métodos de reducción complementarios, como la mezcla con otros materiales. Para conseguir aumentar la capacidad de adsorción de H₂S, como se ha comprobado en el estudio de un sistema circular, la co-digestión con restos agrícolas permite obtener buenos resultados de limpieza del biogás. Analizando los resultados de este trabajo sería interesante que dichos restos agrícolas fueran ricos o bien en celulosa, ya que presenta buenos resultados en cuanto a la capacidad de adsorción de H₂S mediante fisisorción, o bien ricos en lignina, que es la que mejores resultados muestra en cuanto a capacidad de adsorción, y que como ha quedado demostrado aumenta la capacidad de retención del purín.

6 Trabajos Futuros

El Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza, en que se enmarca este trabajo, tiene como finalidad principal el estudio del aprovechamiento energético de residuos biomásicos procedentes de la ganadería intensiva y la obtención de sólidos adsorbentes de bajos coste para la reducción de CO₂ y H₂S en biogases. Por lo tanto, uno de los trabajos posteriores más importantes en este tema serían los estudios y análisis económicos necesarios para conseguir una alternativa que además de cumplir los requisitos físicos-químicos pueda resultar en una alternativa económica viable a largo plazo.

Para completar este análisis sería necesario un estudio sobre la reutilización del *char* y la regeneración parcial de su capacidad de adsorción mediante fisisorción, para conocer la viabilidad ambiental y física de darles más de un uso a los *chars* obtenidos de la pirólisis del digestato de purín.

Finalmente sería interesante seguir estudiando y profundizando en el análisis de la adsorción competitiva de H₂S en presencia de CO₂, dado el interés de eliminar ambos gases de la composición del biogás obtenido por la digestión anaeróbica.

7 Bibliografía

[1] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. Objetivos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. [En línea: consultado 20 de agosto de 2022] <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/objetivos.aspx>

[2] Ministerio de agricultura, pesca y alimentación. Sectores ganaderos. Porcinos. [En línea: consultado 20 de agosto de 2022] <https://www.mapa.gob.es/es/ganaderia/temas/produccion-y-mercados-ganaderos/sectores-ganaderos/porcino/>

[3] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. Informe de inventario nacional gases de efecto invernadero 1990 – 2020. España 2022 [En línea: consultado el 20 de agosto de 2022] https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/es_nir_edicion2022_tcm30-523942.pdf

[4] Unión Europea, Directiva 91/676/CEE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. Diario oficial de la Unión Europea (1991), núm. 375, p.1 – 8.

[5] N. Scarlat, F. Fahl, J. Dallemard, F. Monforti, V. Motola. A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe. *Renewable & sustainable energy reviews* (2018) 94, p. 915-930.

[6] M. Sancho. Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes a partir de subproductos de origen animal y de la proteína de colágeno. Trabajo Fin de Grado 2020. Universidad de Zaragoza.

[7] I. Pérez. Estudio de la obtención de sólidos adsorbentes de bajo coste a partir de purines y proteína de soja. Trabajo Fin de Grado 2021. Universidad de Zaragoza.

[8] R. Chatterjee, B. Sajjadi, W. Chen, D. Mattern, N. Hammer, R. Vijayasankar, A. Dorris. Effect of pyrolysis temperature on physicochemical properties and acoustic-based amination of bio for efficient CO₂ adsorption. *Frontiers in Energy Research* (2020) 8, p.85.

[9] P. Dulanja, You b, D. Igalavithana, Y. Xia, A. Bhatnagar, S. Gupta, H. Wei Kua, S. Kim, Jung-Hwan Kwon, D. CW Tsang, Y. Sik Ok. Bio-based adsorbents for carbon dioxide capture: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2020) 119, p. 109582.

[10] H. Bamdad, K.Hawboldt, S. MacQuarrie. A review on common adsorbents for acid gasses removal: Focus on bio. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2018) 81, p. 1705–1720.

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

- [11] A. Chang, S. Chuang, M. Gray, Y Soong. In-situ infrared study of CO₂ adsorption on SBA- 15 grafted with γ -(aminopropyl) triethoxysilane. *Energy & Fuels*, (2003) 4, p.68–73.
- [12] B. Guo, L. Chang, K. Xie. Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry* (2006) 15, p.223–229.
- [13] M. Hervy, D. Pham, C. Gérente, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, A. Villot, L. Le Coq. H₂S removal from syngas using waste pyrolysis s. *Chemical Engineering Journal* (2018) 334, p.2179-2189.
- [14] F. Marchelli, E.Cordioli, F. Patuzzi, E. Sisani, L. Barelli, M. Baratieri, E. Arato, B. Bosio. Experimental study on H₂S adsorption on gasification under different operative conditions. *Biomass and Bioenergy* (2019) 126, p.106-116.
- [15] Á. Navarro-Gil, N. Gil-Lalaguna, I. Fonts, J. Ruiz, J. Ceamanos, J. Ábrego, M.B. Murillo, G. Gea. Estudio de la capacidad de adsorción de H₂S del producto sólido de pirólisis producido a partir de los principales componentes del digestato de purín. *Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A* (2022) 10.
- [16] D. Huang, M. Liang, N. Wang, Q. Xu. The efficiency and mechanism of humidity in alleviating CO₂ inhibition on H₂S adsorption to straw bios. *Environmental Research* (2022) 210, p. 113008.
- [17] R. Masel. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience (1996) Universidad de Illinois.
- [18] Equipo editorial, Etecé. Celulosa. Argentina. 2020.
Disponible en: <https://concepto.de/celulosa/>. Consultado: 18 de agosto de 2022
- [19] E. Lagunes-Fortiz, E. Zavaleta-Mejía. Función de la lignina en la interacción planta nematodos endoparásitos sedentarios. *Revista mexicana de fitopatología* (2016) 34 (1), p.44.
- [20] M.T. Varnero, S. Muñoz y R. Zúñiga. Agricultural valorization of swine manure processed with pine sawdust. *Información tecnológica* (2009) 20 (6), p.85-92.
- [21] J. Ruiz-Gómez, V. Quispe y G. Gea. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. *Waste Management. Waste Managment*, pp. 211 - 221, 2017.
- [22] A. Navarro-Gil. Análisis de la capacidad de adsorción de CO₂ del producto sólido de pirólisis producido a partir de los componentes mayoritarios del purín. Trabajo Fin de Grado 2021, Universidad de Zaragoza.
- [23] R. Aznar. Estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ de los sólidos de pirólisis de los componentes mayoritarios de harinas cárnicas y residuos agrícolas. Trabajo Fin de Grado 2021, Universidad de Zaragoza.
- [24] E. Polo. Estudio Adsorción de H₂S sobre el procedente de la pirólisis de purines y sus principales componentes. Trabajo Fin de Grado 2022, Universidad de Zaragoza.
- [25] Instituto para la diversificación y ahorro de la energía. Biomasa: Digestores anaerobios. Madrid 2007. [En línea: consultado 15 de octubre de 2022]
https://www.idae.es/sites/default/files/documentos/publicaciones_idae/documentos_10737_bio

Obtención mediante pirólisis de char a partir de diferentes compuestos y purines y su aplicación a la adsorción de CO₂ y H₂S.

masa_digestores_anaerobios_a2007_od62926d.pdf

[26] R. A. Viltres-Rodríguez, A. Alarcón-Zayas. Chemical acterization of bio-oil of the fast pyrolysis from biomass. Revista Cubana de Química (2022) 34(1), p.131-158.