

# ANEXO I

## ANTECEDENTES

En este primer anexo se va a exponer la situación actual de los lodos provenientes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), desde el punto de vista de su problemática ambiental y sus diferentes vías de gestión entre las cuales se encuentra la valorización energética. La pirólisis de lodos es uno de los procesos termoquímicos englobados dentro de dicha valorización. Se trata de una alternativa válida de gestión del lodo EDAR, considerada a su vez en la legislación vigente.

La pirólisis, sus tipos, condiciones operacionales y los productos obtenidos se van mostrar desde el punto de vista de maximizar el rendimiento de la fracción líquida en el proceso. Por ello, se ha hecho hincapié en buscar la máxima información posible acerca de las propiedades de los líquidos de pirólisis y sus posibles usos, tratando prioritariamente la posible utilización de los mismos como biocombustible.

Este trabajo es la continuación de una larga trayectoria de investigación acerca de los tratamientos termoquímicos. Por ello se toma como punto de partida, los trabajos y los logros conseguidos en el Grupo de Procesos Termoquímico sobre la pirólisis de lodos y se explica la necesidad de la búsqueda de alternativas y mejoras en este proceso cómo es la aplicación de catalizadores.

El estudio se ha centrado en la búsqueda de un catalizador apropiado para la posible mejora del líquido de pirólisis. Para ello se ha partido de una revisión bibliográfica, recopilando investigaciones con similitudes a la realizada y que han servido para trazar, con fundamento, el trabajo desarrollado. La bibliografía consultada se ha centrado en procesos de pirólisis, en los que se haya utilizado un catalizador buscando la mejora de las propiedades del líquido de pirólisis de diferentes tipos de biomasa. En la aplicación de catalizadores en pirólisis de lodos EDAR existe un vacío bibliográfico, que se ha pretendido empezar a llenar humildemente con este trabajo.

## **I.1. LODOS DE EDAR.**

En este primer apartado se va a dar una visión general de los lodos (materia prima de este Proyecto), atendiendo a su formación, su origen, su composición y los posibles tratamientos para su procesamiento.

### **I.1.1 Introducción.**

En muchos lugares del mundo, las aguas residuales se vierten sin tratamiento previo. Simplemente se descargan en el río, mar o lago más cercano, dejando que los sistemas naturales, con mayor o menor eficacia y riesgo, degraden los desechos de forma natural. En los países desarrollados, una proporción cada vez mayor, de los vertidos es tratada antes de que lleguen a los ríos o mares en unas instalaciones denominadas Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). En estas instalaciones se reproducen e intensifican de manera artificial y controlada, en poco terreno y breve tiempo, los mecanismos de autodepuración natural del río.

En dichas instalaciones se utilizan distintos tratamientos dependiendo de los contaminantes que arrastre el agua y de otros factores, como la situación de la planta depuradora, el clima, los ecosistemas afectados, etc. Debido al propio funcionamiento de las depuradoras se obtiene cierta cantidad de lodos que hay que gestionar correctamente.

### **I.1.2 Formación de lodos.**

Los lodos o fangos son aquellos subproductos resultantes de los procesos de tratamiento de las estaciones depuradoras de aguas residuales. En los procesos de depuración de aguas residuales urbanas, se utilizan tratamientos biológicos destinados a retirar del caudal de agua la fracción contaminante, constituida principalmente por materia orgánica. De este proceso resultan, fundamentalmente, dos efluentes: el agua depurada, que puede ser reutilizada o eliminada por vertido directo a cauces próximos o al mar y los **lodos o fangos de EDAR**, que están formados por materia orgánica y otros contaminantes pudiendo además contener hasta un 90% de agua.

Los lodos provienen ya sea de las lagunas o de las plantas depuradoras donde se produce el volumen mayor de ellos debido principalmente al tiempo de retención.

Salvo en los procesos de aireación prolongada, tanto los lodos del tratamiento primario como los del secundario requieren de un posterior tratamiento (digestión) para su reutilización. Con este tratamiento se logra:

- Disminución de materias volátiles.
- Mineralización de la materia orgánica.
- Concentración de lodos.

### **I.1.3 Origen, composición y clasificación.**

#### Origen.

Los lodos proceden de los procesos unitarios (decantación primaria, precipitación química, eliminación biológica de la materia orgánica, etc.) existentes habitualmente en una EDAR. Estos lodos que se generan son sometidos posteriormente a diferentes tratamientos dependiendo del diseño de la planta (espesado, deshidratación, digestión, etc.).

#### Composición.

La composición de los lodos de depuradora viene condicionada por su origen, ya sea urbano o industrial. Los lodos procedentes de depuradoras de aguas residuales de origen urbano poseen un contenido elevado en materia orgánica (M.O.), el cual varía entre el 35 % para los obtenidos por tratamiento físico-químico y el 80% de M.O. para los que proceden del tratamiento biológico.

Una de las limitaciones que pueden presentar estos residuos para su valorización agrícola es su contenido excesivo en metales pesados, los cuales llegan a las EDAR a través del saneamiento municipal y cuyo origen pueden ser: procesos difusos (depositación atmosférica y escorrentías), doméstico (principalmente de las viviendas) y de las actividades industriales.

Los parámetros de los lodos que se deben conocer antes de decidir la manera concreta de gestionarlos, son los siguientes: materia seca, materia orgánica, pH, nitrógeno, fósforo y metales pesados (cadmio, cobre, níquel, plomo, zinc, mercurio y cromo) y ciertos compuestos orgánicos.

### Clasificación.

Los lodos de depuradoras se pueden clasificar en dos grandes categorías según su origen:

- Lodos de origen urbano (se incluye la variante de fosa séptica).
- Lodos de origen industrial.

Otra posible clasificación de los lodos, según su peligrosidad, distingue entre:

- Lodos peligrosos, por sus elevadas concentraciones de sustancias peligrosas.
- Lodos no peligrosos.

Las características físicas y químicas vienen dadas tanto por su origen como por los diferentes procesos a los que son sometidos los lodos en las Estaciones de Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR).

Algunas de las características más importantes de los distintos tipos de lodos aparecen reflejadas en la tabla I.1:

Tabla I.1. Características de los distintos tipos de lodo. [43]

<b>LODO</b>	<b>CARACTERÍSTICAS FÍSICAS</b>
Primario	Procede de la eliminación de materia en suspensión principalmente. Gris, graso, de olor normalmente molesto, y fácilmente digerible.
Precipitación Química con sales metálicas	Color generalmente oscuro, rojizo si contiene mucho hierro, gris marrón si contiene cal. Olor molesto, no tanto como el primario. Apariencia gelatinosa por el contenido de hidratos de hierro o aluminio.
Activado	Procede de la eliminación de materia orgánica ( $DBO_5$ ) por microorganismos. Apariencia floculenta, de color marrón (dependiendo de su intensidad del tiempo de aireación) y posee un característico olor a tierra que no es molesto.
Digestión aerobia	Color marrón o marrón oscuro, su olor no es molesto, y su apariencia no es floculenta. Si está bien digerido se deshidrata fácilmente.
Digestión anaerobia	Color marrón oscuro o negro. Contiene gran cantidad de gas. Si está totalmente digerido su olor no es molesto, parecido al alquitrán caliente.
Fosas sépticas	Color negro, olor molesto a causa de los gases que desprende ( $SH_2$ , $CH_4$ , etc.).

Las características químicas varían según sean lodos urbanos o industriales, ya que estos últimos tienen una presencia mayor de metales pesados y contaminantes orgánicos. Los constituyentes específicos más importantes de los lodos son, entre otros, los siguientes:

- Nutrientes (nitrógeno y fósforo).
- Agentes biológicos.
- Metales pesados (cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, cinc).
- Contaminantes orgánicos.

#### **I.1.4 Tratamiento de los lodos.**

Los lodos contienen todas las sustancias que han sido separadas en las diferentes etapas de la depuración de aguas. Los fangos han de sufrir una serie de procesos para facilitar la gestión de los mismos y minimizar el riesgo medioambiental y salud pública. Con estos procesos se intentará conseguir principalmente:

1. Concentrar los lodos para reducir su volumen.
2. Estabilizarlos para evitar su putrefacción y por tanto evitar los malos olores.
3. Deshidratarlos para conseguir una textura que los haga más fácilmente manejables y transportables.

Un posible esquema general de una EDAR se muestra en la Figura I.1 [44]:

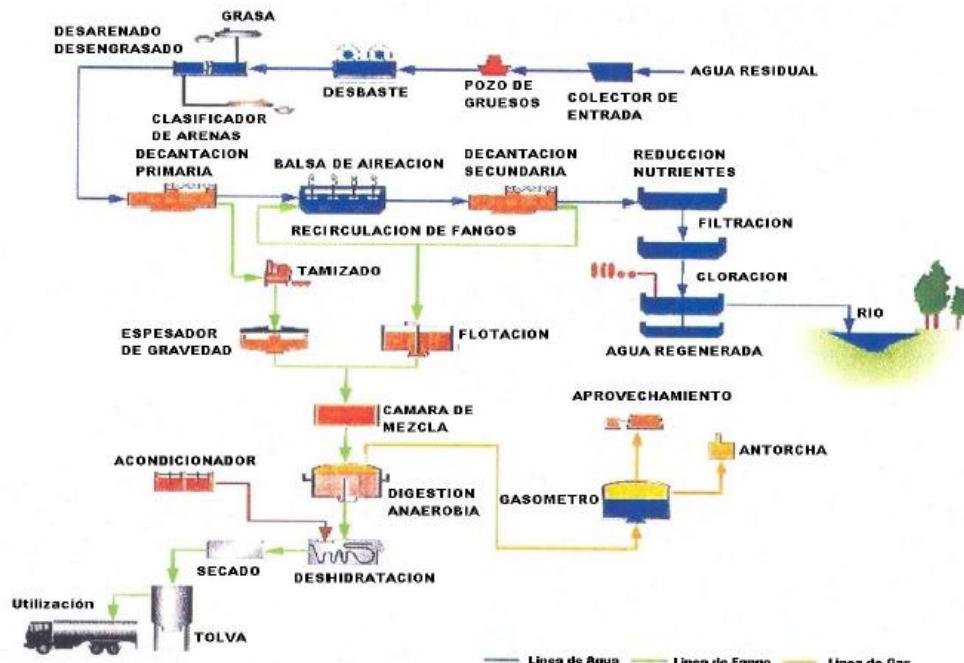


Figura I.1. Esquema general de una EDAR.

Los sistemas de tratamiento de fangos se pueden resumir en los siguientes procesos:

#### Espesado.

Antes de proceder a la eliminación, o estabilización de los lodos que se han separado del agua residual es conveniente (rentable) proceder al espesamiento de los lodos; lo que permite reducir al mínimo el volumen para facilitar su manejo, transporte y almacenamiento.

Se suele realizar por procedimientos como centrifugación o flotación.

Para el dimensionado de los espesadores es necesario tener en cuenta:

- Capacidad de espesamiento.
- Velocidad ascensional (influye sobre la forma de la curva de sedimentación).
- Altura del espesado.
- Tiempo de retención.

#### Estabilización ó digestión.

La estabilización tiene como objetivos, el reducir los microorganismos patógenos presentes en los fangos de E.D.A.R., eliminar los olores desagradables y eliminar la capacidad de putrefacción.

Puede ser de tres tipos:

*Digestión aerobia:* es la eliminación en presencia de aire, de la parte fermentable de los lodos. Los lodos en este proceso disminuyen de forma continua por la acción de los microorganismos existentes en el reactor biológico a la vez que se produce una mineralización de la materia orgánica. Los productos finales de este proceso metabólico son anhídrido carbónico, agua y productos solubles inorgánicos. Una adecuada estabilización corresponde con una disminución de los sólidos en suspensión del 30 al 35%.

El proceso termofílico utiliza el calor metabólico producido por la biodegradación de la materia orgánica, alcanzándose temperaturas entre 45 y 65 °C, con ello se produce la destrucción de patógenos.

*Digestión anaerobia:* Se considera el método más adecuado para obtener un producto final aséptico. La descomposición de la materia orgánica por las bacterias se realiza en ausencia de aire. El oxígeno necesario para su desarrollo lo obtienen del mismo alimento.

La digestión pasa por procesos de: licuefacción, gasificación y mineralización produciéndose un producto final inerte y con liberación de gases.

La digestión está influenciada por una serie de fenómenos que determinan su eficacia:

- Temperatura (rango óptimo 29-33°C).

- Concentración de sólidos.
- Mezcla de fango.
- pH (debajo de 6,2 la supervivencia de microorganismos productores de metano es imposible).
- Ácidos volátiles.

*Estabilización química:* es aquella que se realiza por la adición a los lodos de productos químicos que los inactivan. Generalmente se usa cal que aumenta el pH, lo que dificulta la acción biológica de los lodos; favoreciéndose la liberación de amoníaco (le quita valor fertilizante al lodo).

Este tipo de estabilización se suele usar:

- Como sistema complementario de estabilización durante los períodos en que las instalaciones de otros sistemas (como la digestión o la incineración) están fuera de servicio.
- Como sistema complementario a los procesos de digestión cuando hay una cantidad de fangos mayor a la cantidad prevista en el diseño de las instalaciones.
- En plantas de pequeño tamaño donde una inversión y la consiguiente explotación de las instalaciones de otro sistema de estabilización no resulten rentables.

#### Acondicionamiento.

##### ➤ *acondicionamiento químico.*

Se utiliza para la coagulación de la materia sólida a la vez que se libera mucha agua de los fangos. Los productos más utilizados en el acondicionamiento químico son los polielectrolitos, aunque también se usa cloruro férrico, cal, sulfato de alúmina, entre otros.

##### ➤ *acondicionamiento térmico.*

Se trata de un calentamiento de los fangos a una temperatura de 160-210 °C, produciéndose el cambio de estructura de los fangos con una gran cantidad de materia orgánica.

#### Deshidratación.

La deshidratación disminuye el contenido de agua de los fangos disminuyendo así el volumen de los lodos para el transporte y la manejabilidad de los mismos. El destino de los fangos determinará el grado de deshidratación y el método utilizado para este fin.

Con la deshidratación se consigue:

- Disminuir los costes de transporte de los lodos al disminuir el volumen del fango.
- Mejora la manejabilidad de los lodos.

- La deshidratación suele ser necesaria antes de la incineración ya que se consigue aumentar el poder calorífico al disminuir la humedad.
- La deshidratación es necesaria si el fango se destina a compostaje.
- Para evitar los olores que puedan derivarse de los lodos se realiza la deshidratación.
- La deshidratación es necesaria si el lodo va a ser evacuado a vertedero ya que evitamos la formación de lixiviados.

## I.2. PROBLEMÁTICA Y VÍAS DE GESTIÓN.

Como se ha expuesto anteriormente, el lodo de EDAR es un residuo de origen biológico generado tras el tratamiento de aguas residuales. Se trata de una materia prima bastante heterogénea, tanto física como químicamente, debido a que las características de dichas aguas pueden ser muy variables.

Este residuo producido en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) durante el tratamiento de los vertidos provenientes de zonas urbanas se clasifica mediante el código LER 190805. Es el resultado de la producción de microorganismos en el tratamiento biológico de las aguas, y de la acumulación de materias minerales y de materias orgánicas que no han sido degradadas en la depuradora.

La gestión de lodos de las depuradoras de aguas residuales, tiene la peculiaridad de que ciertos usos y posibilidades de reciclaje están regulados por normas específicas, con el objeto de regular el posible efecto nocivo sobre los factores ambientales agua, suelo, vegetación, animales y ser humano. Algunas de estas normas son de carácter agronómico como los lodos utilizados como enmienda orgánica en suelos.

Por otra parte, se ha observando un incremento continuado en la generación de lodos de depuradora debido al importante aumento en la depuración de aguas residuales, de forma que mientras que en el año 1998 se generaban en España alrededor de 800.000 toneladas de lodos, en el año 2005 esta cantidad se había incrementado en un 39%. (Según datos del Registro Nacional de Lodos (RNL) del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA)). Por lo tanto, el incremento de la generación de fangos hace necesaria una buena gestión de los mismos para minimizar la contaminación que puedan causar.

Las características de los lodos obtenidos, en cuanto a su composición química y física, debe tenerse en cuenta e incluirse dentro de los planes de gestión de las depuradoras. Los lodos EDAR son considerados como residuos no peligrosos y, por lo tanto, deben cumplir las normas en vigor relativas a los residuos como son la Directiva 91/156/CEE transpuesta al Derecho español mediante la Ley 10/1998 del 21 de Abril de Residuos y las Decisiones 2000/532/CEE, 2001/118/CEE, 2001/119/CEE, 2001/573/CEE, en las que se establece la Lista Europea de Residuos (LER), incorporada al ordenamiento español por la Orden MAM 304/2002, en la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la citada Lista Europea de Residuos.

Además, se debe aplicar la Directiva 96/91/CEE, relativa a la Prevención y al Control Integrado de la Contaminación (IPPC), a las instalaciones de gestión de los lodos. A nivel nacional es la Ley 16/2002.

También se debe tener en cuenta la Directiva 2006/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a los residuos.

Como se ha expuesto anteriormente, según la Lista Europea de Residuos (LER), el lodo es un residuo con código 190805 y como tal se le debe aplicar la jerarquía de gestión de residuos que se recoge en la Directiva 75/442/CEE (con las modificaciones de la Directiva 91/156/CEE). Esta jerarquía establece los siguientes principios para la gestión de residuos: minimización, valorización y disposición de los desechos (vertedero e incineración). De forma más específica, en el marco de la legislación española, la Ley 15/2003 de 13 de junio de modificación de la Ley 6/1993 de 15 de julio específica que los residuos deben ser gestionados mediante las siguientes vías citadas por orden de preferencia:

- Prevención y minimización de los residuos y de su peligrosidad.
- Reutilización de los residuos.
- Reciclaje y otras formas de valorización de los residuos.
- Valorización energética de los residuos.
- Disposición del desecho.

En base a estos principios, el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015) adapta la citada jerarquía a la gestión de los lodos de depuradora. En este plan se establece que para el año 2015 se deberán valorizar al menos el 88% de los lodos de EDAR y que como mucho el 12% deberá ser depositado en el vertedero. En concreto, los objetivos cuantitativos que se han marcado en el PNIR para el año 2015 se muestran en la tabla I.2:

Tabla I.2. Objetivos cuantitativos del PNIR año 2015

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

La aplicación de cada una de estas vías de gestión depende entre otros aspectos de las características del fango y éstas a su vez de los tratamientos a los que haya sido sometido el fango antes de su destino final.

La planificación y gestión de los lodos en España es diferente entre Comunidades Autónomas: unas disponen de planes específicos, otras aplican normas de gestión de residuos o los incluyen en los planes de residuos urbanos, y otras aplican el RD 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos en el sector agrario. A nivel de la **Comunidad Autónoma de Aragón**, la gestión de los lodos se incluye en el marco del Plan de Gestión Integral de los Residuos de Aragón, Plan GIRA, aprobado en enero de 2005 [45]. Este plan tiene por objeto minimizar la generación de residuos, maximizar su valoración, coordinar la gestión de los diversos flujos de residuos, planificar la intervención directa, y optimizar los medios para que cada residuo se gestione con el mayor respeto al medio ambiente.

Aparentemente en el Plan GIRA, la valorización energética únicamente se ha contemplado de manera directa en el objetivo del aprovechamiento de energía en la EDAR de La Cartuja (energía procedente de la planta de incineración de lodos). Sin embargo, se plantea que el 90% de los lodos deben ser valorizados, y que el 55% lo sea por reutilización agrícola; por tanto, un 35% de los lodos puede valorizarse por otras vías, como podría ser mediante valorización energética. Terminado el período de vigencia del Plan GIRA, actualmente se ha desarrollado un borrador de la actualización del plan para el período 2009–2015.

En general, la disposición de los lodos sigue la Figura I.2:

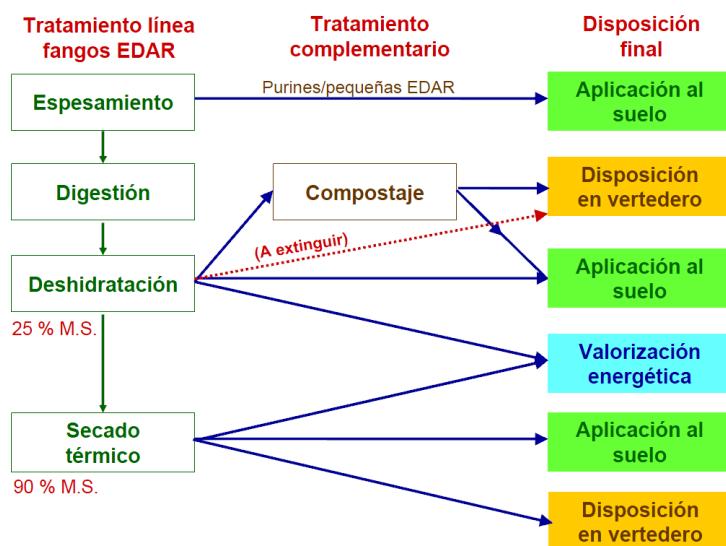


Figura I.2. Disposición final de los lodos de depuradora.

Tanto el PNIR como el Plan GIRA dan preferencia a la aplicación de los lodos en la agricultura, siendo el destino más utilizado para los fangos en España. Además, esta opción se ve favorecida, ya que de acuerdo a la jerarquía de gestión de residuos de la Ley de Residuos 10/1998, la reutilización de los fangos ocuparía el segundo lugar después de su reducción en origen. Las siguientes vías de gestión más utilizadas a nivel nacional son: el depósito en vertedero y la incineración.

A continuación se van a comentar algunas de estas vías de gestión:

- Aplicación a la agricultura.

En principio es una de las opciones más atractivas, ya que permite reciclar nutrientes y resulta una alternativa favorable desde el punto de vista económico. El lodo de depuradora puede generar algunos efectos beneficiosos en suelos de cultivo ya que mejora su estructura, estimula la actividad microbiana, mejora la retención de agua y aporta nutrientes, como nitrógeno, fósforo y potasio. Sin embargo, su reutilización como abono conlleva también algunos obstáculos medioambientales, operacionales y sociales. Los fangos de depuradora pueden contener metales pesados y compuestos orgánicos poco biodegradables. Por este motivo, la Directiva 86/278/CEE (transpuesta al derecho español en el Real Decreto 1310/90) controla el uso de lodos de depuradora en la agricultura, con el objeto de proteger el medioambiente y, en particular, los suelos cuando se utiliza lodo como agente fertilizante. A los lodos compostados se les aplica la misma legislación en cuanto a la presencia de metales pesados que a los lodos tratados que se utilizan directamente. Además, deben cumplir con lo expuesto en el Real Decreto 824/2005 sobre productos fertilizantes, en el que se establecen límites para determinados microorganismos (Salmonella, Escherichia coli, etc.) y se clasifican los lodos en función de su contenido en metales pesados. Esta opción se presenta como la más atractiva tanto desde un punto de vista ambiental como económico es la vía de gestión más rentable [46]

- Depósito en vertedero.

El depósito de los lodos en vertedero es el último escalón dentro de la jerarquía de gestión de residuos. De hecho, en el PNIR se ha propuesto que en el 2015 la cantidad de lodos depositada en vertedero no supere el 12%. Esta cantidad ya ha sido reducida puesto que en el anterior Plan Nacional de Lodos de Depuradora (PNLD), el porcentaje de fangos que podían ser depositados en vertedero ascendía al 20%. Esta reducción es debida al endurecimiento de la legislación relativa al vertido de residuos (Directiva 99/31/CEE).

El depósito de los fangos en vertedero no constituye una solución óptima, ya que los lodos tienen una pobre estructura física y si no están bien estabilizados y deshidratados pueden emitir olores y gases, además de producir percolaciones a las aguas subterráneas. Por otra parte, las capacidades de los vertederos están disminuyendo y las zonas destinadas al emplazamiento de nuevos vertederos están cada vez más limitadas. Además, esta vía de gestión está siendo cada vez más restringida por la legislación como se ha comentado anteriormente.

- Compostaje.

Se trata de un tratamiento intermedio de los lodos o fangos de depuración deshidratados consistente en su fermentación aerobia controlada. Se trata de un proceso de cierta complejidad donde se deben controlar variables como: temperatura, humedad, oxígeno, pH, textura, relación C/N. Se mejoran ampliamente las características biológicas del biosólido para su aplicación al suelo. Para poder compostar los lodos, dado su contenido de humedad, es necesario aportar un material orgánico estructurante (restos de poda o de comida), pues de lo contrario es imposible garantizar la presencia de oxígeno en el proceso. Además aportan otros nutrientes al compost, por lo que se mejora notablemente su calidad.

El compost presenta una serie de ventajas frente a la aplicación directa de los lodos, entre ellas se encuentran las siguientes:

- El compost es una excelente enmienda orgánica de suelos, mejorando sus propiedades físicas (estabilidad, porosidad, permeabilidad) y químicas (actividad biológica).
- El compost facilita la retención de humedad en el suelo.
- Dada la temperatura a la que se produce el compost (entre 60 y 70 °C), se garantiza la destrucción de los gérmenes que pudiera haber en la materia orgánica.
- El compost, una vez producido, puede almacenarse durante períodos de tiempo suficientemente largos.
- El compost es más fácil de manejar que los lodos.
- El transporte desde el centro de producción (planta de compostaje) es más barato que el de lodos (se transporta menos agua).
- Las instalaciones de compostaje pueden tratar conjuntamente o en líneas diferentes, diferentes flujos de residuos orgánicos.
- El compost puede aprovecharse para otros usos además de la agricultura, como restauración de espacios degradados, revegetación de obra pública, recubrimiento de vertederos.
- Métodos de valorización energética.

La valorización termoquímica de la biomasa engloba a todos aquellos procesos químicos por medio de los cuales se libera energía directamente de ella ó se convierte dicha biomasa en combustible gaseoso, líquido o sólido. Por lo general estos procesos consiguen conversiones elevadas de la materia prima en torno al 85-90% de la materia orgánica.

La opción de obtener energía útil degradando los lodos de EDAR es sin duda una opción muy interesante, ya que además de recuperar la energía a partir de un residuo, también reduce su volumen. Encontramos las siguientes tecnologías:

**Incineración:** La incineración es el procesamiento térmico de los residuos sólidos mediante oxidación química en exceso de oxígeno. La incineración utiliza altas temperaturas, una atmósfera oxidante y en ocasiones agitación para destruir los residuos. Este proceso es muy utilizado para tratamiento de residuos sólidos urbanos, residuos industriales peligrosos y residuos hospitalarios. Los productos finales son básicamente gases de combustión, efluentes líquidos y cenizas (residuos no combustibles). Es un proceso que se usa con frecuencia, a pesar de que es el sistema más caro, ya que reduce el volumen de lodos en más del 90% (dependiendo de las características del lodo) y produce una ceniza principalmente mineral (< 5% de materia orgánica) que se puede transportar a un vertedero. Sin embargo, existe un intenso debate social sobre sus inconvenientes, como la emisión de contaminantes tanto al aire como a otros medios. Existe la problemática de la emisión de dioxinas y furanos.

La principal ventaja de la incineración es la gran reducción del volumen de lodos de depuradora a una pequeña cantidad de cenizas estabilizadas que constituyen únicamente el 10% del volumen del lodo secado mecánicamente [47]. También se consigue una destrucción térmica de compuestos orgánicos tóxicos.

Uno de los principales problemas medioambientales que supone la incineración de lodos es la emisión de gases contaminantes. El contenido en nitrógeno, azufre, orgánicos y algunos metales de los lodos, las altas temperaturas de operación y las condiciones de oxidación en exceso provocan la formación de diversos contaminantes ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , metales, dioxinas, furanos, COVs). En un proceso de combustión directa, evitar la generación de muchos de estos compuestos es muy complicado, por lo que se hacen necesarias estrategias efectivas de limpieza de gases que suponen altos costes de operación. Estas estrategias deben además cumplir con las medidas cada vez más restrictivas impuestas por la legislación al respecto.

**Metanización:** El objetivo es obtener biogás como combustible útil, formado por metano y dióxido de carbono y una pequeña fracción de hidrógeno, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno.

**Gasificación:** La gasificación de lodo es un proceso termoquímico en el cual el lodo reacciona a alta temperatura (700-1000 °C) y en atmósfera reductora, obteniéndose un gas combustible y un residuo sólido, además de alquitranes y ciertos contaminantes más. La composición del gas obtenido varía dependiendo del agente gasificante. Los agentes gasificantes más usados en la gasificación de lodos de EDAR son aire y agua. El gas útil que se obtiene se compone fundamentalmente de CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

**Pirólisis:** La pirólisis es la degradación térmica en atmósfera inerte de una material, a temperatura entre 400 y 800°C. Del proceso se obtiene un gas combustible, un residuo sólido carbonoso (ambos de poder calorífico medio) y un líquido combustible de poder calorífico medio-alto. La composición y cantidades relativas de estos productos de pirólisis dependen de la naturaleza de la biomasa empleada y de las condiciones operativas.

Puesto que la pirólisis constituye el proceso en el cual se centra este Proyecto Fin de Carrera, se describe detalladamente en el siguiente apartado.

### I.3. PIRÓLISIS

Como se ha comentado anteriormente, debido a la problemática planteada por la incineración, es interesante el desarrollo de otras alternativas de aprovechamiento energético de lodos. Dentro de los posibles tratamientos térmicos que se aplican a la materia orgánica con el fin de recuperar la energía contenida en ella se encuentran, además de la incineración, la gasificación y la pirólisis.

Engloba en este aspecto tanto la conversión de aceites vegetales y grasas animales, que se puede llevar a cabo mediante un craqueo térmico o una combinación de craqueo catalítico y térmico. El craqueo térmico se fundamenta en procesos de pirólisis y se presenta como una alternativa para producir productos renovables adecuados para su uso como combustible.

La pirólisis es una reacción por medio de la cual un material se descompone térmicamente en ausencia de oxígeno en una atmósfera reductora. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y de calor. Esta reacción también aparece como paso previo a la gasificación y la combustión. En un proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones de productos diferentes: gaseosa, líquida y sólida. La proporción en que se produce cada una depende de una serie de factores que influyen en el proceso de pirólisis y pueden modificar el rendimiento alcanzado por las mismas.

Entre las ventajas de la pirólisis frente a otros procesos termoquímicos está la de producir un líquido susceptible de ser usado como biocombustible cuyo transporte y almacenamiento es menos problemático que el de un combustible gaseoso.

Por otra parte, las plantas de pirólisis pueden disponer, en el lugar en el que se encuentran, de la materia prima a pirolizar y el líquido obtenido transportarse a otros puntos para su uso final.

### **I.3.1. Tipos de pirólisis.**

Existen diferentes tipos de pirólisis en función de las condiciones físicas en las que se realice. A continuación se detallan brevemente los factores más influyentes que dan lugar a los diferentes tipos de pirólisis:

**Temperatura:** Es una de las variables más importantes en un proceso de pirólisis. Cuanto mayor es esta temperatura mayor será el craqueo producido, por lo que se favorecerán los productos volátiles (o gaseosos) frente al resto de compuestos. Desde este punto de vista, pueden distinguirse tres zonas de temperatura de pirólisis en función del predominio de las distintas fracciones que se generan durante dicho proceso [48]:

- Procesos de baja temperatura (<550 °C): principalmente se producen alquitranes y aceites.
- Procesos de temperatura media (550-800 °C): principalmente se producen metano e hidrocarburos superiores.
- Procesos de temperaturas elevadas (>800 °C): principalmente se produce gas de bajo poder calorífico.

Además de la variación en los rendimientos alcanzados por las distintas fracciones generadas, la temperatura de degradación presenta una influencia significativa en la composición de dichas fracciones.

**Velocidad de calentamiento:** Se pueden distinguir dos tipos de procesos extremos en función de la velocidad de calefacción utilizada: pirolisis lenta y pirólisis flash. En una pirólisis lenta, la velocidad de calefacción es del orden de °C/min o incluso de °C/h. En este caso, la fracción sólida aumenta su rendimiento descendiendo el de gases y líquidos. En una pirólisis flash se emplean velocidades de calentamiento superiores a 200 °C/s y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos.

**Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción:** Entre las diferentes variables que pueden influir en el proceso de pirólisis cabe destacar el tiempo de residencia de los volátiles generados en el interior del reactor. Durante el proceso de

degradación de la muestra, los compuestos resultantes de este craqueo deben atravesar el reactor para alcanzar la salida del mismo. En este trayecto hacia el exterior, los productos de descomposición son sometidos a una temperatura similar a la que fueron generados, por lo que el proceso de craqueo sobre estos compuestos podría continuar a lo largo del reactor, modificando la distribución de productos obtenidos en el primer paso de la descomposición de la muestra.

Dependiendo de estos factores, una posible clasificación de los distintos tipos de pirolisis se puede observar en la tabla I.3 [49]:

Tabla I.3. Clasificación de los tipos de pirólisis.

Proceso	Tiempo de residencia (sólido)	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento	Producto principal
Carbonización	Horas-días	400	Muy baja	Carbón vegetal
Convencional	5-30 min	600	Baja	Bio-oil, char
Rápida	0.5-5 s	650	Muy alta	Bio-oil
Flash	<1 s	<650	Alta	Bio-oil, Productos químicos
Hidropirólisis	<10 s	<500	Alta	Bio-oil
Metanopirólisis	<10 s	>700	Alta	Productos químicos
Ultra-pirólisis	<0.5 s	1000	Muy alta	Productos químicos, gas
Pirólisis a vacío	2-30 s	400	Media	Bio-oil

Para poder identificar los distintos tipos de pirólisis se detallan brevemente los tipos más comunes (rápida, flash, convencional y al vacío):

- Pirólisis rápida: Se caracteriza por tener velocidades muy elevadas de calentamiento y tiempos de residencia muy cortos. Es el proceso empleado en el presente proyecto puesto que es el mejor tratamiento para optimizar el rendimiento a líquido ya que lo que nos interesa es maximizar la obtención de líquido frente a la posible obtención de otros productos como pueden ser los gases no condensables y el residuo sólido carbonoso (ambos se dan en menor medida).
- Pirólisis flash: Se trata de un proceso que se da a muy altas velocidades de calentamiento y temperaturas superiores a los 600 °C. En este caso los tiempos de residencia del gas son muy cortos y además se maximiza el rendimiento a gas.

- Pirólisis convencional: Se trata de una descomposición térmica lenta e irreversible de los compuestos orgánicos del lodo. Ocurre en un rango de temperaturas moderadas entorno a los 500 °C con tiempos de residencia para gases de 5 segundos y de hasta horas para el sólido. Puesto que las velocidades de calentamiento son bajas, se obtienen cantidades similares de líquido, sólido y gas.
- Pirólisis al vacío: El material orgánico se calienta a vacío para reducir el punto de ebullición y evitar reacciones químicas adversas. En este proceso se obtiene un gas que puede sostener térmicamente el proceso de pirólisis, y además, el líquido de pirólisis puede ser utilizado sólo o con otro combustible en turbinas de gas, calderas, etc.

Además también existen estos otros factores a tener en cuenta:

**Cantidad de muestra y tamaño de partícula:** Afectan fundamentalmente a la transferencia de materia y a la transmisión de calor en el reactor, ya que las partículas grandes no se calientan tan rápidamente como las pequeñas. En muchos estudios se ha encontrado que cuanto menor sea el tamaño de la partícula degradada menor es la cantidad de fracción sólida obtenida, mientras que la producción de la fracción líquida y gaseosa aumenta [50].

**Tipo de reactor utilizado:** En la bibliografía existen una gran cantidad de trabajos sobre pirólisis, tanto térmica como catalítica, donde se emplean diferentes tipos de reactores. Factores como el tiempo de residencia, el tipo de contacto entre la muestra a degradar y el catalizador, etc. Tendrán mayor o menor influencia sobre los resultados obtenidos en función del diseño del reactor utilizado, por lo que la comparación entre diversos trabajos existentes en la bibliografía resulta, en ocasiones, complicado.

### **I.3.2. Productos de la pirólisis.**

En la pirolisis se obtienen tres productos [2], [7], [36]: gas, líquido de pirolisis (el cual contiene agua) y un residuo carbonoso o char. Dependiendo de las condiciones en las que se realice el proceso, la distribución y características de los productos varía. La composición genérica de los productos formados es la siguiente:

- Gas: se compone principalmente de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros. Posee un poder calorífico medio o bajo. Por ejemplo, W.Kaminsky et al [36] estiman un poder calorífico de 20 MJ/m<sup>3</sup> de un gas procedente de la pirolisis de lodos de aguas residuales en un lecho fluidizado.
- Líquido de pirolisis: compuesto por una mezcla de hidrocarburos (alcanos, alquenos, compuestos alifáticos tanto oxigenados como nitrogenados, y poliaromáticos), agua, amoniaco, etc. Este líquido posee un poder calorífico medio alto y puede ser utilizado como combustible. Kim y Parker [33] obtuvieron un líquido de pirolisis con un valor de poder calorífico de entre 32 y 42 MJ/kg.

- Sólido carbonoso o char: se trata de un residuo carbonoso que puede ser utilizado también como combustible o para la producción de carbón activo.

### I.3.3. Pirólisis rápida.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la pirólisis rápida de biomasa es el tratamiento de dicho material en ausencia de oxígeno obteniendo tres productos: un sólido carbonoso (char), el líquido de pirólisis y un gas formado fundamentalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarburos de bajo peso molecular. Las velocidades de calentamientos son muy elevadas y el tiempo de residencia es corto. Se trata además de un proceso endotérmico, es decir, requiere aporte de energía a diferencia de la combustión que es un proceso exotérmico.

Históricamente, los procesos de pirólisis a bajas velocidades de calentamiento se han utilizado para generar productos tales como carbón vegetal o alquitranes. En el último cuarto del siglo pasado, la pirólisis a altas velocidades de calentamiento y temperaturas moderadas empezó a investigarse como medio para obtener una mayor cantidad de fracción líquida; desde entonces, la pirólisis rápida de biomasa ha suscitado un considerable interés [8].

Existen numerosas configuraciones de los reactores para la pirolisis rápida, entre los cuales se pueden señalar: fluidización neumática, la cual comprende reactor de lecho fijo y lecho fluidizado, fluidización mecánica, en la cual el reactor es un cono rotatorio o un tornillo sin fin y por ultimo reactores de calentamiento por contacto directo en un disco caliente o con tanque vacío, como lo muestra la Figura I.3.

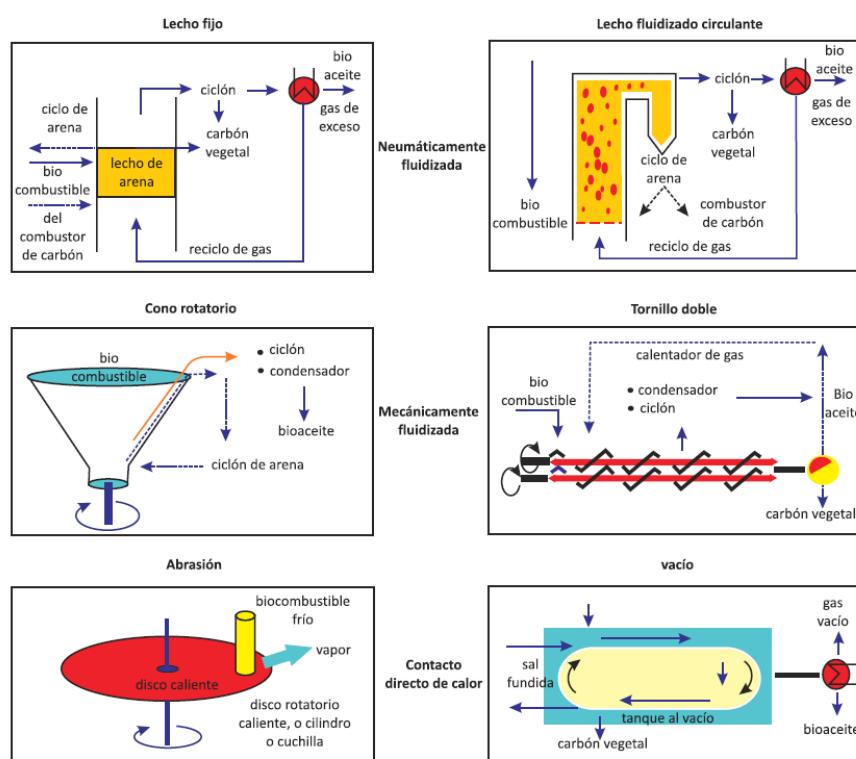


Figura I.3. Configuraciones del reactor para pirolisis rápida, Fuente : Sandvings, 2002.

Con esta tecnología se producen aceites primarios, los cuales son diferentes a los alquitrances producidos bajo pirólisis lenta. Los aceites primarios tienen menor densidad, mayor homogeneidad y mayor estabilidad en condiciones ambientales [51].

Las principales características del proceso de pirólisis rápida son las siguientes:

- Rápida velocidad de calentamiento del sólido y de transmisión de calor. Esto implica la necesidad de usar reactores apropiados para lograr una buena y rápida transmisión de calor. Además la biomasa debe tamizarse para que tenga un diámetro de partícula pequeño, por ello debe molerse previamente.
- Se requiere un buen control de la temperatura y tiempos de residencia pequeños del gas en el reactor. Si el tiempo de residencia aumentara, los compuestos formados estarían más rato a una temperatura elevada sufriendo de este modo un craqueo térmico, aumentándose de esta manera el rendimiento a gas en detrimento de la producción de líquido que es lo que realmente nos interesa producir.
- La pirólisis rápida no es un proceso en equilibrio [7]. Durante su transcurso, existen cambios muy importantes en cuanto al volumen específico de reactivos y productos, causado por la volatilización de los productos que abandonan el lecho a elevada velocidad

Todas estas características mencionadas se pueden conseguir en un reactor de lecho fluidizado, que consiste en un lecho de partículas sólidas atravesado por una corriente de gas en sentido ascendente. Este tipo de reactor es el utilizado para pirolizar nuestro lodo. La velocidad del gas debe ser la necesaria para mantener las partículas suspendidas en el reactor, es decir, en condiciones fluidizantes. Estos reactores tienen un alto grado de mezcla, agitación y turbulencia. Además, son muy utilizados en los procesos de degradación por sus buenas características de transmisión de calor y transferencia de materia que provocan una aceleración de la reacción involucrada en el proceso.

El líquido de pirólisis que se produce se puede caracterizar como una mezcla homogénea de materia orgánica y agua que se refiere comúnmente como Bio-Oil. Puede ser utilizado en las cámaras de combustión existentes actualmente y en sistemas de distribución de combustibles fósiles pesados, mientras que el gas se puede utilizar para calor de proceso y/o gas de combustión [52].

### **I.3.4. Estudios científicos relacionados con la pirólisis de lodos para la obtención de líquido a escala de laboratorio.**

La mayoría de las investigaciones sobre pirolisis de lodos, a escala de laboratorio, se han realizado en reactores de lecho fluidizado:

Piskorz et al [28] estudiaron la pirólisis de un lodo digerido con un elevado porcentaje de cenizas en un lecho fluidizado, observando la influencia de variables como la temperatura, el tiempo de residencia del gas o el efecto de la presencia de char en el lodo en la distribución a los diferentes productos.

Kaminsky y Kummer [36] describen los productos generados en la pirolisis de lodo y realizan un análisis detallado de las sustancias presentes en el líquido de pirólisis. Los compuestos identificados son principalmente: nitrilos, compuestos heterocíclicos, cadenas alifáticas, derivados del fenol y compuestos tanto aromáticos como poliaromáticos. Además, también realizan estudios, a partir de los cuales pueden afirmar, que al aumentar la temperatura se incrementa la cantidad de compuestos aromáticos y poliaromáticos.

Shen et al [53] realizaron pirolisis de lodos activados procedentes de aguas residuales. Este tipo de reacción fue investigada bajo condiciones inertes en un lecho fluidizado. Lo que se estudió fue el efecto de la temperatura y del tiempo de residencia del gas en la producción y la composición de los productos obtenidos. La temperatura fue variada dentro de un rango comprendido entre 300 y 600 °C y el tiempo de residencia en otro entre 1.5 y 3.5 segundos.

Park et al [54] estudiaron la temperatura óptima de pirólisis en lecho fluidizado para la producción de bio-oil. Esta temperatura fue de 450°C. Para ello realizaron diferentes experimentos a diferentes temperaturas bajo un mismo flujo de gas y cantidad de lodo alimentada. Además, también se realizaron pruebas con diferentes catalizadores, uno de ellos (CaO) utilizado además en un reactor de lecho fijo.

Además de estas investigaciones en lecho fluidizado, se han llevado a cabo otras en reactores de lecho fijo:

Fullana et al [35] estudian la pirolisis en lecho fijo de diversos lodos de aguas residuales, en un reactor horizontal de laboratorio, cuando se produce a una elevada temperatura (850 °C). Además, identifican y cuantifican los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles producidos durante la pirolisis de siete muestras distintas. Las sustancias identificadas, cuando la pirólisis se lleva a cabo a elevadas temperaturas, corresponden a compuestos aromáticos como el estireno o benzonitrilo.

Los resultados demuestran que la cantidad generada de estos compuestos es similar a la obtenida de otros residuos en condiciones similares. También, en este tipo de productos, aparecen compuestos nitrogenados provenientes de los microorganismos muertos que se han utilizado en el tratamiento de los lodos.

Inguanzo et al [10] estudiaron la influencia de las condiciones de la pirólisis de lodos de aguas residuales en un reactor de lecho fijo en las fracciones a gas, líquido y sólido. Concluyeron que un aumento en la temperatura de la pirólisis, da lugar a una disminución de la fracción sólida y un aumento de la fracción de gas, manteniéndose la

fracción de líquido prácticamente constante. Sin embargo, el efecto de la velocidad de calentamiento sólo es importante a temperaturas bajas. Explica que existe una clara dependencia entre la liberación de hidrocarburos y el poder calorífico ya que alcanza un máximo cuando el contenido de hidrocarburos en la corriente gaseosa es máximo. Concluye que podría mejorarse el balance energético del proceso de pirólisis optimizando el rendimiento a estos gases y utilizándolos como fuente de calor.

Jindarom et al [11] realizaron el estudio del efecto del CO<sub>2</sub> y del N<sub>2</sub> en la pirólisis de lodos de depuradora en un reactor de lecho fijo. Se investigó por medio de un análisis termogravimétrico. Los resultados mostraron que la cinética de los lodos de depuradora durante el tratamiento térmico en atmósferas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son muy similares. Sin embargo, bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub>, la velocidad de la reacción principal sobre la secundaria se aceleró significativamente, así como un aumento en los rendimientos del líquido y del gas, reduciéndose el rendimiento a sólido ligeramente.

### **I.3.5. Estudios llevados a cabo sobre pirolisis de lodos de EDAR realizados en el Grupo de Procesos Termoquímicos.**

Dentro del Grupo de Procesos Termoquímico, se lleva investigando durante varios años el proceso de pirólisis. El estudio de las variables de operación, del líquido producido, los gases...todo con el objetivo de mejorar las propiedades de líquido para su uso como bio-oil. Algunos de estos estudios se comentan a continuación:

Fonts et al [21] estudió la influencia de las condiciones operacionales en el producto (gas, líquido y sólido) de la pirólisis de lodos de depuradora en un reactor de lecho fluidizado. Las variables estudiadas fueron la temperatura del reactor, el flujo de N<sub>2</sub> y la cantidad de sólido alimentado. Las principales conclusiones fueron que el rendimiento a sólido se ve influenciado en mayor medida por la temperatura del lecho (disminuye a medida que la temperatura aumenta), el rendimiento a líquido está influenciado principalmente por el término cuadrático de la temperatura (es máximo a 540°C) así como el rendimiento a gas.

En Fonts et al [12] se llevó a cabo el estudio sobre la influencia de las condiciones operacionales como el tipo de lodo o la temperatura, en algunas propiedades físico-químicas del líquido. Se pirolizaron lodos de aguas residuales en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas de 450-650°C. Entre las propiedades del líquido estudiadas destacan la homogeneidad, el contenido de sólidos, el contenido en agua y el poder calorífico. Como conclusiones destacar que el contenido en sólidos, el contenido en agua y el poder calorífico del líquido se vieron influenciados principalmente por el tipo de lodo; sin embargo, la muestra del lodo no afectó de forma significativa al poder calorífico de la fase orgánica.

Fonts et al [5] analizó cromatográficamente la composición química del lodo, quedando la temperatura de 530 °C donde existía mayor contenido de compuestos alifáticos. En esta publicación se remarca también la presencia de compuestos pesados, esteroides, aromáticos nitrogenados a temperaturas de pirólisis bajas así como una tendencia a aumentar la cantidad de poliaromáticos conforme aumentaba la temperatura en el proceso de pirólisis. Esto se vio para cualquier tipo de lodo [6], así como que el contenido en cenizas del lodo y la presencia de mayor o menor volátiles hacía variar el rendimiento líquido en el proceso.

Como se ha podido comprobar, se han realizado diversos estudios sobre pirólisis de lodos. Se han estudiado todas las variables de operación que pueden ser modificadas (temperatura, caudal de nitrógeno, caudal de sólido, tipo de lodo), buscando como objetivo maximizar y mejorar el líquido de pirólisis. Por ello ha surgido la necesidad de buscar otras alternativas para la mejora del líquido. Una de ellas puede ser la aplicación de catalizadores en el proceso ya sea introduciendo el catalizador en el lecho primario (fluidizado) o en un lecho fijo secundario situado a continuación. Este tema se verá en detalle en el apartado I.6 de este Anexo.

## I.4 LÍQUIDO DE PIROLISIS Y SUS APLICACIONES.

Como se puede observar en la Figura I.4., existen diferentes tecnologías de conversión de la biomasa. La tecnología señalada en la Figura es la estudiada ya que el producto primario de interés es el líquido de pirólisis.

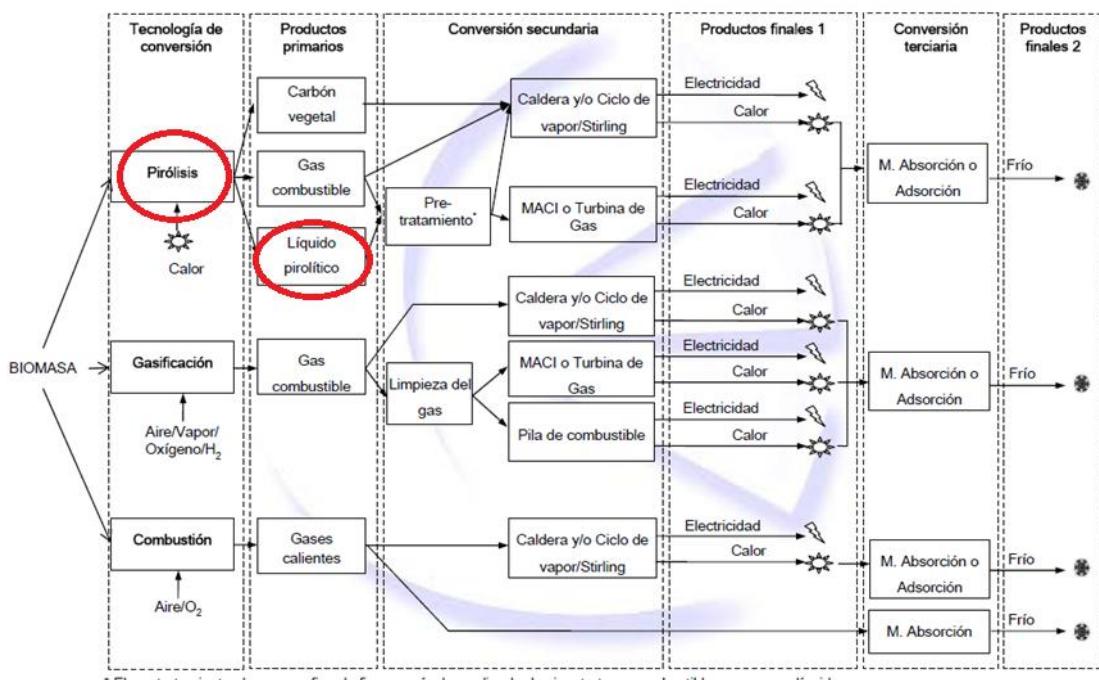


Figura I.4. Posibles usos de la biomasa

El líquido de pirólisis resultante para biomasa forestal es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos polares y agua, parte de esta agua proviene de la humedad existente en la materia prima.

El objetivo general que engloba este proyecto es la valorización energética del lodo EDAR. Una de las vías de investigación seguida en el Grupo de Procesos Termoquímicos es el posible uso del líquido procedente de la pirólisis de fango EDAR ya sea como biocombustible o en otra aplicación. Además, mediante el uso de un catalizador en la reacción, como más adelante se explicará, se pretende evaluar la posibilidad de mejora de las propiedades físico-químicas de este líquido para uso como bio-oil.

En nuestro caso, el líquido de pirólisis procedente de los lodos EDAR, se trata de una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos y agua. Su apariencia es de líquido piroleñoso de color marrón oscuro y elevada viscosidad. Este líquido tiene un olor fuerte, desagradable y característico debido, principalmente, a los ácidos y aldehídos que contiene. Debido a que tiene un poder calorífico medio-alto puede ser usado como biocombustible. Para temperaturas comprendidas entre los 500 y 600 °C, se consigue un porcentaje másico elevado de este tipo de producto [27].

Las principales aplicaciones del líquido de pirólisis son: uso como combustible, generación de electricidad y obtención de productos químicos [27]. En este apartado se va a exponer las distintas fases que hasta el momento componen el líquido de pirólisis, los parámetros que debe cumplir para poder ser usado como biocombustibles así como otras posibles aplicaciones.

#### **I.4.1. Fases del líquido de pirólisis de lodos EDAR.**

El líquido resultante de la pirólisis de lodos de EDAR no se trata de un producto homogéneo sino que se compone de varias fases, en concreto de tres: la fase superior, la fase intermedia y la fase inferior. Por bibliografía [55] se tienen los siguientes datos respecto al líquido de pirólisis recogidos en la tabla I.4:

Tabla I.4. Características de las fases del líquido de pirólisis.

FASE	% respecto al total	CARACTERÍSTICAS	ANÁLISIS ELEMENTAL
SUPERIOR	10	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Similares al Diesel en cuanto a viscosidad y PC</li> <li>○ Contenido agua &lt;1%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ C = 75,6%</li> <li>○ H = 10,5 %</li> <li>○ N = 2,4 %</li> <li>○ O = 11,5 %</li> </ul>
INTERMEDIA	35	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Más viscosa</li> <li>○ PC inferior a top</li> <li>○ Contenido agua 2-20%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ C = 62,2%</li> <li>○ H = 8,4 %</li> <li>○ N = 8,8 %</li> <li>○ O = 20,2 %</li> </ul>
INFERIOR	55	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Menos viscosa</li> <li>○ Contenido en agua 60-70%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ C = 26,6%</li> <li>○ H = 6,6 %</li> <li>○ N = 7,0%</li> <li>○ O = 59,9 %</li> </ul>

A continuación se comentan algunas de las características de estas fases:

- *Fase superior:* Es la minoritaria. Posee un aspecto amarillento-verdoso, es relativamente fluida y de densidad inferior a la del agua. Respecto a su composición química, apenas contiene agua y a excepción del contenido en nitrógeno y azufre de esta fase, el resto de propiedades la hacen adecuada para su uso como biocombustible. Un hecho relevante a destacar es que su poder

calorífico es superior al valor tradicional de otros líquidos de pirólisis procedentes de materiales lignocelulósicos (20 MJ/Kg), siendo comparable a la densidad energética de combustibles en uso como el diesel o la gasolina.

- *Fase intermedia*: Se trata de una fase mucho más viscosa que las otras dos. Es una fase principalmente orgánica cuyo contenido en agua indica que la polaridad de los compuestos existentes va a ser mayor que en la fase superior.
- *Fase inferior*: Es la fase mayoritaria ya que abarca más del 50% del total. Esta fase tiene un fuerte carácter básico debido a la presencia de compuestos nitrogenados como el amoniaco. Está compuesta en su mayoría por agua, por tanto su uso como posible combustible queda descartado; no obstante se podría utilizar para la obtención de productos químicos de valor añadido como fertilizantes o aminoazúcares.

#### **I.4.2 Parámetros de calidad de los líquidos de pirólisis.**

Debido al uso que se le quiere dar al producto líquido obtenido, se ha realizado una revisión bibliográfica sobre los parámetros de calidad que definen a un líquido de pirólisis que se desea usar como combustible. En la Tabla I.5 se muestran las características para tenga dicha utilidad [13].

Tabla I.5. Propiedades que debe tener un líquido de pirólisis para su uso como biocombustible.

Parámetro	Método de ensayo	Especificaciones
Poder calorífico inferior	ASTM D240/5291	15-25 MJ·kg <sup>-1</sup>
Máximo punto de congelación	ASTM D97	15 °C
Viscosidad cinemática a 80 °C	ASTM D445 modificada	4-7 cSt
Máxima tensión superficial a 80 °C	D971 modificada	30 MN·m <sup>-1</sup>
Máximo contenido en		
Na+K	AA o ICP	5 ppm en peso
Ca	AA o ICP	5 ppm en peso
V	AA o ICP	3 ppm en peso
Pb	AA o ICP	5 ppm en peso
Cl	ASTM D240	1 ppm en peso
S	ASTM D4294	0,02% en peso
Cenizas	ASTM D482	0,05% en peso
Densidad máxima a 80 °C	ASTM D452	1,20 g·cm <sup>-3</sup>
Máximo contenido en sólidos mayores de 0,1 $\mu$ m	ASTM D2276	0,25% en peso
pH	Accumet 925 pHmetro	2,5 - 7,0
Estabilidad térmica valores medidos a 80 °C		
Máxima creación de sólidos	No analizado	Incremento de 0,1%
Máxima viscosidad	No analizado	Incremento de 5%
Separación de fases	No analizado	No separación de fases
Contenido en agua (% en peso)	ASTM D95, seguida por D1744	15-25 % en peso
Máximo residuo carbonos Ramsbottom en 10% del residuo de destilación	ASTM D5245	10% en peso

Todas estas características son de vital importancia. Por ejemplo, el estudio del contenido en agua es muy importante de cara a un posible uso como biocombustible del líquido, ya que interesa que tenga el menor contenido en agua posible. Según *Piskorz et al* [28], la formación de agua se debe fundamentalmente a la separación de los grupos funcionales de los compuestos constituyentes de los alquitranes.

Por otro lado se sabe que la temperatura de pirólisis es relevante en el contenido en agua del líquido. *Stammbach et al* [56] determinaron que el contenido en agua se hace mínimo a una temperatura de 550 °C.

Por otro lado, ante la posibilidad de que este líquido proveniente de pirólisis de fangos EDAR pudiera tener un uso industrial, se debe estudiar la legislación y las regulaciones a las que esta sustancia debería atenerse para cumplir las exigencias determinadas por la Agencia Europea de Productos Químicos (ECHA) mediante el Reglamento Europeo de Registro de Sustancias Químicas (REACH) [57].

REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances) es un reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos. Tiene como objetivos principales mejorar la protección de los seres humanos y del medio ambiente ante posibles exposiciones químicas, al mismo tiempo que facilita y perfecciona la identificación de las propiedades intrínsecas de los distintos compuestos químicos. Además, con esta nueva legislación, se pretende fomentar la innovación y la competitividad de la industria química europea [57].

A este respecto, en el Grupo de Procesos Termoquímicos se llevó un estudio acerca de este tema [58]. A pesar del importante efecto de la temperatura y la composición química de los diferentes tipos de lodos, estas variables apenas afectan a los tres parámetros de toxicidad de estudio. Sólo se han detectado algunas diferencias de toxicidad aguda por inhalación y de efecto mutagénico.

#### **I.4.3. Otras aplicaciones del líquido de pirólisis.**

Como ya se ha nombrado anteriormente, además de su uso como biocombustible, puede utilizarse para la generación de electricidad y obtención de productos químicos [27].

Los hornos y las calderas son los dispositivos más comúnmente utilizados para generar calor y electricidad. Aunque no son equipos muy eficientes, son los más usados puesto que pueden utilizar una gran variedad de combustibles. Por ello, el líquido de pirólisis es un combustible conveniente mientras sus características sean constantes. Además apenas producen emisiones, o en todo caso son aceptables, con lo cual la aceptación social y medioambiental es mayor. El uso de este líquido como combustible para los citados dispositivos proporciona unos niveles de emisión aceptables y una elevada viabilidad económica. Debido a todo esto, varias compañías se han interesado en el uso del líquido de pirólisis como generador de electricidad [2].

También se ha dicho anteriormente que se puede usar el líquido de pirólisis para la obtención de productos químicos. Esto puede realizarse mediante dos vías: haciendo una reacción química de todo el líquido o bien extrayendo algunos de sus componentes. Por otro lado, el líquido de pirólisis se puede separar en fracciones de compuestos y así

aislar compuestos de valor añadido que estén presentes en él. Esto puede llegar a ser viable económicamente [27].

Otros usos del líquido de pirólisis puede ser como fertilizantes debido a su alto contenido en nitrógeno, y dependiendo de su composición química también ha dado buen resultado como repelente de insectos en vertederos.

## I.5. CATALIZADORES.

Como ya se ha comentado brevemente en el apartado anterior, se va a utilizar un catalizador para la mejora del líquido que se obtiene en la pirólisis de los lodos EDAR. Por ello, se ha considerado necesario dar una visión general de los catalizadores (tipos de catalizadores, proceso de desactivación, etc.) para acabar hablando del catalizador usado para conseguir dicha mejora: la gamma-alúmina.

### **I.5.1. Catalizadores. Visión general.**

Los catalizadores sólidos son ampliamente utilizados porque son baratos y habitualmente, fáciles de separar del medio de reacción. Además, pueden adaptarse tanto a reactores continuos como discontinuos. Aunque presentan inconvenientes como falta de especificidad y necesidad de altas temperaturas y presiones, en la mayoría de los casos. Generalmente se emplean como bolas porosas en un lecho empaquetado aunque existen excepciones típicas: platino en forma de hilos enredados para la oxidación del amoniaco y los catalizadores depositados en membranas porosas. A veces el catalizador se soporta sobre una estructura porosa (alúmina en el caso de la práctica) o bien formando una fina capa.

En presencia de un catalizador las moléculas reaccionantes sufren un debilitamiento de sus enlaces o forman productos intermedios en las proximidades de la superficie del sólido. Se han propuesto varios modelos que intentan explicar este comportamiento:

- a) El producto intermedio es una asociación de la molécula reactivo con una región de la superficie del sólido.
- b) Las moléculas de reactivo se encuentran bajo la influencia de las fuerzas de la superficie, moviéndose en un entorno cercano a ella.
- c) Se forman radicales libres en la superficie del catalizador, que se mueven hacia el gas provocando una serie de reacciones, hasta que finalmente se destruyen; en esta última teoría, la reacción va a tener lugar en el seno del gas, siendo la superficie del catalizador un generador de radicales libres.

Según la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial que se debe sobrepasar para que los reaccionantes pasen a productos. Esto provocará a su vez una disminución de la energía de activación, y por lo tanto, un aumento de la velocidad de la misma, como se puede observar en la Figura I.5.

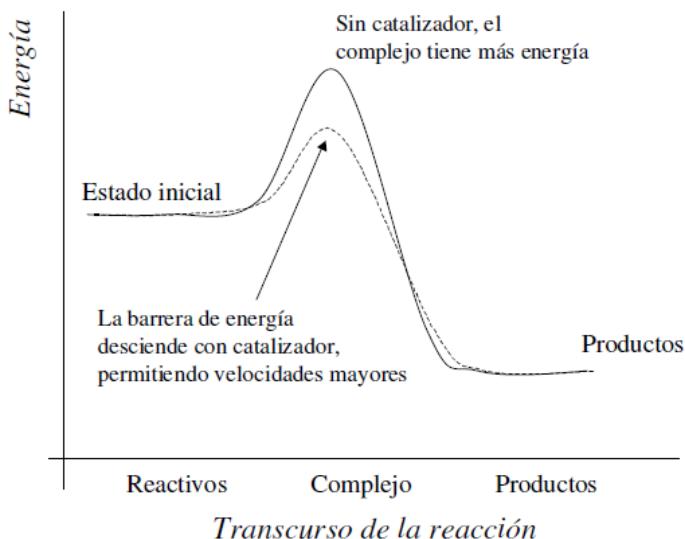


Figura I.5. Representación de la acción de un catalizador.

### I.5.2. Clases de catalizadores.

Para una misma reacción, diferentes catalizadores pueden diferir mucho en actividad, selectividad, resistencia a la desactivación y coste.

- **Ácidos fuertes:** Son capaces de donar protones a un reactivo y tomarlos luego. En este tipo tenemos los ácidos comunes, los haluros de aluminio y el trifluoruro de boro. También ácidos en la naturaleza son la alúmina, la sílica, los aluminosilicatos, los sulfatos y fosfatos metálicos y los iones sulfonados intercambiados en resinas. Pueden transferir protones a hidrocarburos que actúan como bases débiles. Las zeolitas son aluminosilicatos deshidratados con pequeños y próximos poros a los que deben su gran selectividad, solo las moléculas pequeñas pueden reaccionar. En este caso, nuestra alúmina, puede actuar como un ácido de Lewis, tal y como se explicará en el Anexo II.
- **Catálisis básica:** Es más efectiva con metales alcalinos dispersados en el sólido o en forma homogénea. Algunos catalizadores de este tipo son los aldóxidos y amida; y algunos de los procesos típicos que catalizan son isomerizaciones, reacciones de olefinas con aromáticos e hidrogenación de aromáticos polinucleares.
- **Óxidos metálicos, sulfuros e hidruros:** Son una transición entre catálisis ácido/base y metálica. Catalizan hidrogenaciones y deshidrogenaciones, además de muchas de las reacciones catalizadas por los ácidos como cracking e isomerizaciones. Su posibilidad de oxidación está relacionada con sus dos valencias, que permiten al oxígeno ser liberado y reabsorbido alternativamente. Ejemplos comunes son los óxidos de cobalto, hierro, zinc y cromo e hidruros de metales preciosos que pueden liberar hidrógeno. Los sulfuros son más resistentes que los metales a la formación de depósitos de coque y al envenenamiento por compuestos de azufre; su principal aplicación es en la hidrodesulfurización.

- *Metales y aleaciones:* Son los principales catalizadores a nivel industrial. Se encuentran en el grupo VIII, que son metales de transición con casi completos sus orbitales  $3d$ ,  $4d$  y  $5d$ . De acuerdo con la teoría, electrones de las moléculas adsorbidas pueden llenar los huecos en los niveles incompletos y formar un enlace metálico. Lo que ocurre a continuación depende de las condiciones de operación. Platino, paladio y níquel forman hidruros y óxidos, son efectivos en hidrogenación (aceites vegetales) y oxidación (amoníaco y dióxido de azufre). Las aleaciones no siempre tienen propiedades catalíticas intermedias entre las de los metales ya que la superficie eficaz influye mucho, de hecho, el mecanismo de las catálisis con aleaciones es todavía controvertida en muchos aspectos.
- *Metales de transición y catalizadores organometálicos:* En disolución, son más efectivos en la deshidrogenación que metales como el platino. Se usan en reacciones de monóxido de carbono con olefinas (hidroformilación) y en algunas oligomerizaciones. A veces son inmovilizados en soportes poliméricos con grupos fosfina.

### **I.5.3. Características físicas.**

Los catalizadores sólidos se usan en forma de pastillas porosas, ya sea en lecho fijo o fluidizado.

Las características físicas de mayor importancia son:

- *Tamaño de la pastilla:* Las formas suelen ser esféricas, pequeños cilindros o irregulares. Formas especiales como las usadas en transferencia de masa se pueden usar para disminuir la pérdida de carga. En lecho fluidizado gaseoso el diámetro medio suele ser de menos de 0.1 mm. En lecho fijo el rango está entre 2 y 5 mm. Los factores que lo determinan son la pérdida de carga y la accesibilidad a la superficie interna.
- *Superficie específica:* Interesa que sea grande porque la tasa de reacción es proporcional pero por otro lado, gran superficie específica implica poros de menor tamaño.
- *Diámetro de poro y distribución:* Son factores muy importantes. Poros pequeños limitan el acceso a la superficie interna porque disminuye la posibilidad de difusión de los reactantes en su interior. También decrece la difusión hacia fuera de los productos formados y éstos podrían degradarse. Cuando el catalizador es caro, la inaccesibilidad es un problema y lleva a adquirir mayores reactores y por tanto, más gasto.
- *Difusividad y tortuosidad:* Afectan a la resistencia a la difusión causada por la colisión con de unas moléculas con otras o bien con las paredes del poro (difusión Knudsen). La tasa de difusión en la pastilla de catalizador depende de la porosidad y del factor de tortuosidad. Empíricamente se ha estudiado que la porosidad está entre 0.3 y 0.7, y la tortuosidad entre 2 y 7.

#### **I.5.4. Desactivación del catalizador.**

Generalmente, la actividad del catalizador disminuye a medida que se utiliza. Unas veces esta disminución es muy rápida (segundos) y otras es tan lenta que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después varios meses de utilización. En cualquier caso, es necesario regenerarlos o sustituirlos. Por otro lado, la desactivación puede también ser *uniforme* (en todos los sitios activos) o *selectiva*, en cuyo caso los sitios más activos, los que proporcionan la mayor parte de la actividad del catalizador, son atacados y desactivados preferentemente.

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen en gran medida del tipo de desactivación. Se utilizará el término **desactivación** para todos los tipos de pérdida de actividad del catalizador, tanto rápida como lenta; y se denominará *veneno* a cualquier sustancia que se deposite sobre la superficie para disminuir su actividad. La forma de clasificar los distintos tipos de desactivación, varía según los diferentes autores, pero se puede considerar una tendencia general a considerar principalmente tres tipos:

- *Envenenamiento.* Se considera como tal la quimiadsorción fuerte de reactivos, productos o impurezas, sobre un centro catalíticamente activo. El veneno bloquea el centro activo y puede inducir, además, cambios en la superficie o con el resultado de formación de compuestos.

Los venenos son específicos para un catalizador específico, y frecuentemente se asocian con contaminantes tales como compuestos de azufre, en la corriente de alimentación de fracciones de petróleo. Muchos procesos de envenenamiento son irreversibles, y finalmente hay que sustituir el catalizador. Si la restauración de la actividad es posible, se denomina *reactivación*.

- *Sinterización:* Fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo debido a un crecimiento de cristales en la fase catalítica, o bien pérdida del área del soporte por derrumbamiento. Es un proceso que tiene lugar a elevadas temperaturas (superiores a 500°C) y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua.

Desde el punto de vista de la regeneración y debido a que la mayoría de los procesos de sinterización son irreversibles, es importante escoger las condiciones de operación adecuadas para que no se produzca.

- *Ensuciamiento:* Deposición física de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada. En aquellos casos en los que el grado de ensuciamiento es elevado, produciéndose depósitos pesados, se puede llegar a la desintegración de las partículas del catalizador e incluso al taponamiento de los espacios vacíos del reactor.

Según su naturaleza podemos diferenciar dos tipos de ensuciamiento. El primero debido a la deposición de metales o compuestos metálicos como, por ejemplo, depósitos

de níquel, vanadio o hierro, y el segundo consiste en la deposición de material carbonoso o "coque" en el catalizador (caso de la práctica). Por **coque** se entiende los depósitos orgánicos formados por la descomposición de hidrocarburos. El coque contiene cierta cantidad de hidrógeno y se acepta generalmente como formula empírica  $\text{CH}_x$  donde x varía entre 0,5 y 1.

El coque se puede formar en la propia fase gaseosa, cuando la temperatura es alta, o sobre la superficie del sólido como consecuencia de la acción catalítica a temperatura baja. A su vez, presenta un problema al ocurrir junto a la reacción principal y por tanto en contraste con el envenenamiento y la sinterización, que pueden ser minimizados purificando la alimentación y con un control cuidadoso de la temperatura. La formación de coque no puede ser totalmente eliminado. Afortunadamente si el catalizador se coquiza, el coque depositado puede ser eliminado mediante oxidación a temperaturas entre 400 y 600°C usando una corriente gaseosa que contienen una pequeño porcentaje de oxígeno.

La separación del sólido depositado se denomina regeneración. La regeneración de catalizadores coquizados se basa en el calentamiento de los mismos a temperatura moderada en una atmósfera con cierto contenido en oxígeno con el fin de producir la combustión o quema del coque depositado, permitiendo así, que la superficie activa del catalizador quede libre para actuar de nuevo.

En ocasiones es necesario realizar un tratamiento previo del catalizador desactivado poniéndolo en contacto con una corriente de vapor de agua, con objeto de eliminar los hidrocarburos de alto punto de ebullición adheridos a su superficie, así se evita que dichos hidrocarburos se quemen junto con el coque aumentando el consumo de aire en el regenerador. El principal problema que se plantea en la regeneración de catalizadores es controlar y minimizar la temperatura, ya que al ser la reacción de combustión una reacción exotérmica se podría llegar a un aumento excesivo de temperatura que puede ocasionar la sinterización del catalizador. Este problema se agrava en el caso de que se opere con un reactor de lecho fijo, debido a la dificultad que estos reactores plantean para la eliminación del calor residual. El procedimiento habitual en estos casos, para evitar la formación de puntos calientes en el reactor, es un control en las primeras etapas de la regeneración, permitiendo solamente bajas concentraciones de oxígeno e ir incrementando dichas concentraciones con el tiempo hasta conseguir la oxidación completa del coque depositado.

En la práctica, suele presentarse un problema añadido cuando se realizan ciclos de producción y regeneración de forma periódica. Si se aumenta el tiempo de producción, es evidente que se consigue un aumento de la cantidad de producto deseado, sin embargo, este aumento irá en detrimento de una disminución de la velocidad de la reacción deseada, ya que la cantidad de coque depositado sobre el catalizador será mayor y, en consecuencia, el tiempo necesario para la regeneración, con lo cual se dispararían los costes de producción. Por esta razón es necesario un balance entre los objetivos básicos de maximizar la producción y minimizar los costos de producción, dicho balance lleva a la contemplación de un tiempo óptimo del ciclo de reacción-regeneración, que, en algunos casos pasa por una regeneración incompleta. Para optimizar el proceso de regeneración evitando los aumentos excesivos de temperatura que pueden provocar sinterización irreversible del catalizador, es necesario

conocer el estado del lecho catalítico, cuanto coque se ha depositado y de qué forma, es decir cuál es su perfil a lo largo del reactor.

## I.6 USO DE CATALIZADORES EN LOS PROCESOS DE PIRÓLISIS.

### I.6.1. Estado del arte de la aplicación de catalizadores en procesos de pirólisis.

A continuación se detalla la revisión bibliográfica llevada a cabo sobre pirólisis catalítica de lodos o de otros tipos de biomasa en sistemas experimentales semejantes al nuestro en los que se han utilizado diferentes tipos de catalizadores.

El lodo EDAR, entre otros compuestos (fosfatos, compuestos nitrogenados, etc.) tiene un cierto contenido en triglicéridos (cadenas de ácidos grasos). Existen diversos artículos que hablan de la pirólisis de triglicéridos con el objetivo de la obtención de combustibles líquidos y productos químicos de alto valor añadido como más adelante se comentan. Desde el punto de vista del craqueo catalítico de los triglicéridos existen diferentes catalizadores que se han estudiado. El estudio se ha centrado principalmente en dos grupos de catalizadores: unos incluyendo metales de transición comunes en procesos de hidrotratamiento o catalizadores de alto tamiz molecular que son altamente cristalino, porosos, y exhiben una alta selectividad.

Uno de los más amplios estudios en materia de pirólisis catalítica está realizado por *Maher et Al* [14], el cual detalla con precisión diversos estudios que se han realizado acerca de la pirólisis de materias primas ricas en triglicéridos para la producción de combustibles y productos químicos de valor añadido mediante una fuente renovable. En este artículo se muestran diversos mecanismos que muestran la pirólisis de triglicéridos, como el que se puede observar en la figura I.6. Se cita el mecanismo de desoxigenación de triglicéridos a hidrocarburos alifáticos. Dicho mecanismo consiste en lo siguiente: la descomposición de los triglicéridos ocurre inicialmente mediante dos mecanismos una beta-eliminación que produce ácidos carboxílicos y una transferencia de gamma hidrógeno para producir alquenos. Esto ocurre a través de un enlace de un oxígeno carbonilo a un sitio de ácido de Lewis de la alúmina activada.

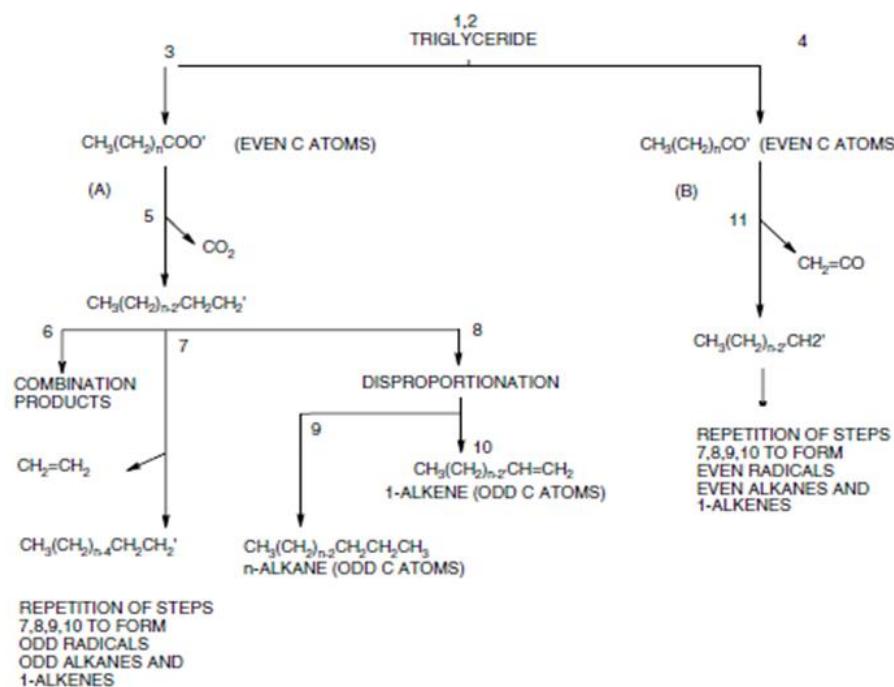


Figura I.6. Ruta seguida por los triglicéridos al ser craqueados en un proceso de pirólisis (Alencar et al, 1983).

La alúmina, se presenta por tanto como un catalizador efectivo para la descarboxilación de ácidos grasos a presiones atmosféricas y en condiciones de temperatura de alrededor de 450 °C. Este catalizador ha sido utilizado para la producción de alkanos y alquenos (cadenas alifáticas con buena relación H/C) de lodo EDAR.

La alúmina existe en varias formas en su estado puro es notablemente ácida y tiene su principal actividad como deshidratador. Este catalizador dependiendo de su preparación puede llegar a ser activada, y muestra alta actividad catalítica. Una alúmina común es la gamma-alúmina que es preparada calentando y evaporando el agua formada en la hidrólisis de aluminato de sodio *Campbell et al* [59]

. Diversos autores aseguran que mediante la pirólisis catalítica con alúmina de grasas se obtiene un líquido de pirólisis con una alta presencia de hidrocarburos alifáticos y propiedades similares al diesel. *Vonghia et al* [3] investigaron el mecanismo de desoxigenación de triglicéridos a hidrocarburos alifáticos en un reactor de lecho fijo sobre alúmina activada a 450 °C en la pirólisis de aceite de colza. Según *Vonghia* [3] la alúmina activada es un catalizador efectivo para la descarboxilación de ácidos grasos a presión atmosférica y a 450 °C y ha sido usado fundamentalmente para la obtención de alkanos y alquenos, compuestos que son mayoritarios en la fase superior del líquido obtenido en la pirólisis sin catalizador de fango EDAR. La pirólisis de triglicéridos en condiciones de conversión completa, produce la generación de ácidos carboxílicos y cetonas. La conversión de triglicéridos a hidrocarburos ocurre por un mecanismo  $\beta$  de transferencia de hidrógeno, es en este punto donde actúa la alúmina activada.

Todo ello puede observarse en la Figura I.7

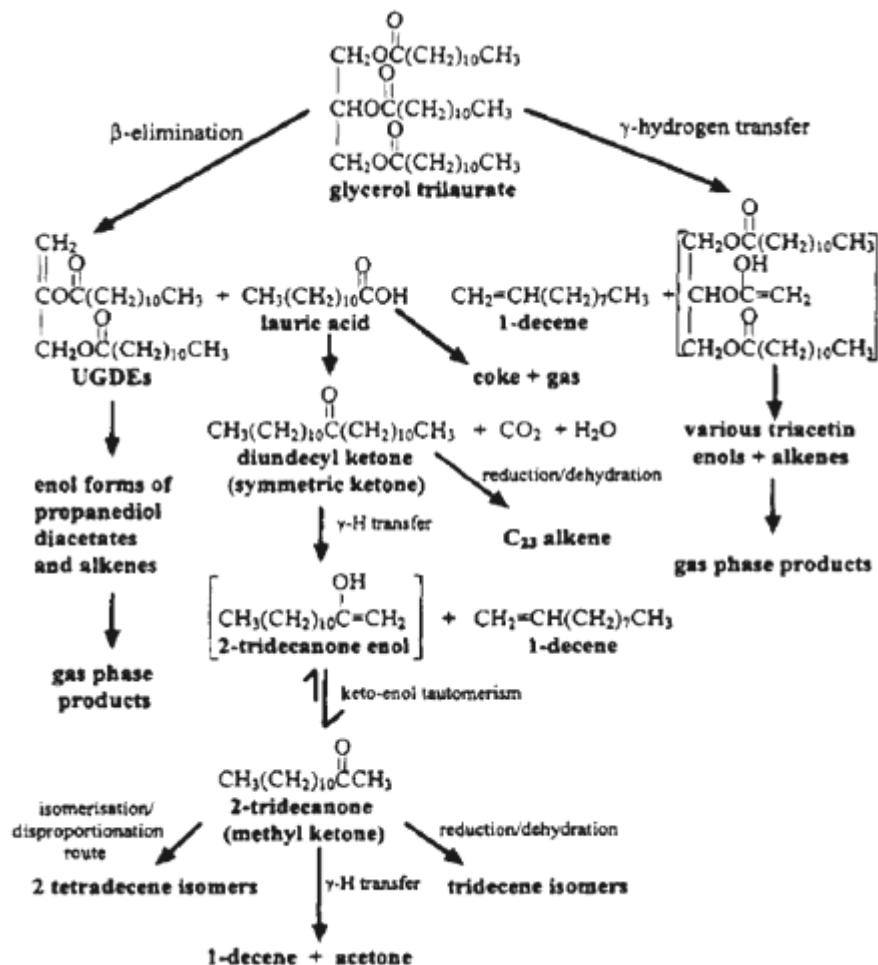


Figura I.7. Rutas de la reacción de conversión de los triglicéridos.

Estos resultados son importantes, ya que proporcionan caminos distintos de desoxigenación de los lípidos a hidrocarburos alifáticos sobre catalizadores ácidos inorgánicos tales como la alúmina activada. Incluso estas rutas pueden proporcionar una idea de la biogénesis del petróleo, que puede ocurrir de una manera semejante.

En el área de uso de la alúmina, estudios de Corma *et al* [17] explican esta actividad catalítica relacionándola con los ácidos de Lewis. Si este sólido es calentado a temperaturas por encima de 450 °C, los protones de la superficie y los cationes de la alúmina se mueven y empiezan a cambiar su posición en el mallado. Tras el proceso de calcinación se crean vacantes aniónicas formadas por 3 átomos de Al<sup>3+</sup>. La presencia de una gran cantidad de ácidos de Lewis en la gamma-alúmina calcinada sobre 450 °C, fue vista también mediante técnicas de infrarrojo.

Otra interesante investigación realizada por Boocock *et al* [4], se centra en la obtención de hidrocarburos en fase líquida de lodos EDAR sobre alúmina activada. Los lípidos existentes en el lodo, fueron extraídos con tolueno, para luego ser pirolizados a 450 °C sobre alúmina activada y a presión atmosférica. Los productos líquidos obtenidos fueron mezcla que contenían mayoritariamente alcanos. Los lípidos extraídos fueron pirolizados en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316 con unas dimensiones de 2,5 cm de diámetro interno y 46 cm de longitud. Unos de los parámetros que se estudió en el proceso fue la influencia del WHSV en los productos obtenidos en el proceso de pirólisis en la tabla I.6 se muestran los diferentes rendimientos a gas,

líquido y sólido. Teniendo en consideración la relación WHSV con el rendimiento líquido que se muestra en este estudio, en el mismo se muestra que con un WHSV superior a  $1 \text{ h}^{-1}$  el rendimiento a fase líquida disminuía drásticamente para sus condiciones experimentales. La alúmina utilizada fue Alcan AA 200, con un diámetro de partícula de  $1,168 \times 10^{-3} - 2,362 \times 10^{-3} \text{ m}$ ; una mezcla de chi, eta y bohemita, son una BET de 280-300  $\text{m}^2/\text{g}$  y una distribución de poro de 4 nm. En la Tabla I.6 se muestran los resultados de su estudio:

Tabla I.6. Diferentes WHSV frente a rendimientos a gas, líquido y char y carbono absorbido en el catalizador.

Exp	WHSV	Masa	Gas (l)	Gas (g)	Liquid (g)	Liquid (%)	Solid (g)	C <sup>a</sup>
1	0.24	33.6	n.d	n.d	22.1	65.7	0.0	2.9
2	0.46	35.5	2.77	4.32	24.0	67.5	0.0	2.2
3	0.77	33.3	n.d	n.d	21.0	63.0	0.0	2.7
4	0.91	36.4	3.70	5.70	22.0	60.3	trace	2.9
5	1.60	33.5	n.d	n.d	3.6	10.7	18.0	2.7

C<sup>a</sup> carbon adsorbido como catalizador. N.d, not determined

A su vez en la figura I.8 observamos la evolución del rendimiento a líquido frente a experimentos realizados a diferentes WHSV.

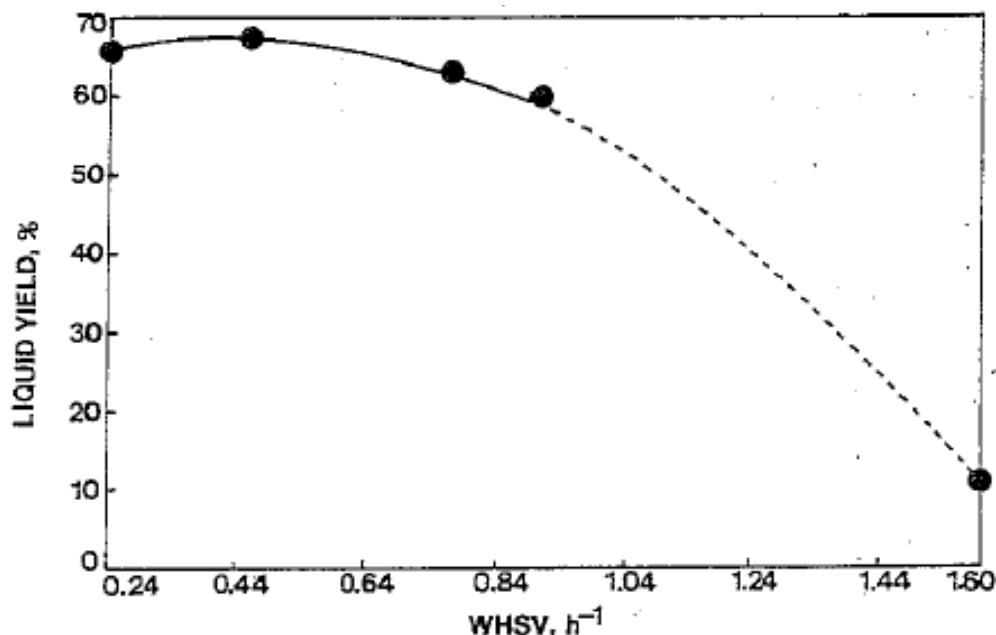


Figura I.8. Efecto del WHSV sobre el rendimiento a líquido.

Como resultados globales *Boocock et al* [4] hablan de la obtención de un líquido de baja viscosidad, pequeña cantidad de sólidos (sólo para un WHSV elevado), un gas no condensable y nos habla de la presencia de un residuo carbonoso y de agua producida durante la pirólisis en el catalizador.

Varias alternativas fueron sopesadas antes de elegir la gamma-alúmina como catalizador, pero el hecho de que ésta resultó efectiva para una eliminación parcial de

nitrógeno y azufre de los líquidos de pirólisis, y además su relativamente bajo coste propició su uso por parte de *Boocock et al* [4] respecto a otros catalizadores.

La conclusión principal de este estudio es que la pirólisis catalítica de ácidos grasos extraídos de lodo EDAR producían mayoritariamente un líquido con hidrocarburos (mayoritariamente alkanos) y que incluso los ácidos carboxílicos fueron convertidos a hidrocarburos. Esto contrastaba con la pirólisis directa de lodo EDAR en lecho fijo donde las largas cadenas de ácidos carboxílicos sobrevivían dando como resultado líquidos de alta viscosidad.

Por otro lado se han encontrado estudios del efecto catalítico de la alúmina activada sobre diferentes tipos de biomasas procesadas. Por ejemplo las efectuadas en lecho fijo al miscanthus en lecho fijo *Yorgun et Al* [18]. En él se explica que las alúminas pueden mostrar sitios activos como ácidos de Lewis cuando se somete a un proceso de calcinación por encima de 450 °C, en estas condiciones los protones de la superficie y los cationes de aluminio llegan a ser móviles, para empezar a cambiar su posición en la celda. La eliminación de oxígeno del líquido de pirólisis (problema de importancia si la materia prima es de origen forestal) se puede alcanzar por varios métodos usando hidrotratamientos o por craqueo catalítico la ventaja de esta última es que se elude la utilización de hidrógeno así como los costes derivados de trabajar a presión, y las temperaturas empleadas son similares para aquellas usadas en las producción de bio-oil. Esto ofrece ventajas económicas según *Huber et Al* [60].

El líquido obtenido en la pirolisis de miscanthus [18] sobre alúmina activada, está compuesto de dos fases. La fase acuosa es un 90% de agua, y el resto de compuestos presentes son mayoritariamente ácido acético, así como compuestos oxigenados de bajo peso molecular como pueden ser aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, y otros. Mientras que la fase orgánica con el uso del catalizador vio aumentada la cantidad de cadenas alifáticas y aromáticas.

El número de centros activos en la alúmina aumenta incrementando la carga del catalizador. Estos lugares ácidos llevan a su vez a un aumento en la producción de monóxido de carbono e hidrógeno en el gas de salida. La presencia de centros activos aumenta la velocidad en las reacciones de despolimerización. Esta es una de las razones por la que el rendimiento a gas aumenta y disminuye a sólido. Varios autores son citados por *Yorgun* como investigadores que han comprobado que el empleo de catalizadores aumenta el rendimiento a líquido como *Samolada et Al* [61], *Gullu et Al* [62], *Ates et Al* [63], *Adam et Al* [64], *Antonaku et Al* [65].

Por ejemplo *Samolada et al* [61] han investigado la pirolisis catalítica de biomasa con diversos catalizadores sobre un reactor de lecho fijo. En este caso, además de la alúmina como catalizador, también se usaron otros como zeolitas, metales de transición, etc. todos ellos en unas condiciones de presión atmosférica y temperatura de 500 °C. Se llegó a la conclusión de que con la alúmina se consigue un alto rendimiento a líquido cuyas propiedades son adecuadas para su uso como biocombustible; por otro lado con el uso de las zeolitas, se consigue reducir la fracción orgánica del líquido y se aumenta considerablemente su contenido en agua. Por último, los metales de transición no poseen propiedades catalíticas comparables a la alúmina o las zeolitas pero son muy selectivos para convertir los compuestos fenólicos pesados a fenol.

Otros autores como *Bahadur et Al* [24] han trabajado en pirólisis catalítica de triglicéridos provenientes de lodos EDAR, sobre alúmina activada a una temperatura de

450 °C. Si nos atenemos a la composición química del lodo, hay que tener en cuenta que la fracción lípida es la que más aporta hidrocarburos útiles. Siendo la fracción proteica la que aporta el nitrógeno y azufre existente en el lodo EDAR. Posteriormente fueron medidas diversas propiedades del líquido de pirólisis obtenidas, como las que se muestran en la Tabla I.7.

Tabla I.7. Propiedades del líquido de pirólisis.

property	ASTM method	SSLP hydrocarbon liquid	COP hydrocarbon liquid	diesel fuel
Specific gravity, at 15.6 °C (60 °F)	D 1298	0.8325	0.8310	0.8520
API gravity		38.5	38.8	34.6
kinematic viscosity, cSt at 40 °C	D 445	1.88	2.07	2.20
distillation, °C	D 86			
IBP		62	60	165
10%		91	90	203
20%		155	130	217
50%		250	243	251
90%		330	322	306
95%		335	325	308
cetane index	D 976	48.9	47.5	42.8
cloud point, °C <sup>a</sup>	D 2500	-3 (-23)	-12 (-30)	-18
pour point, °C	D 97	-30	-33	-27
flash point, °C	D 56	55	53	58
heat of combustion	D 240			
kJ/g		46.18	46.00	45.89
kJ/mL		38.38	38.19	39.06
water and sediment, vol %	D 1796	0.06	0.05	0
ash, mass %	D 482	0.01	0.01	0.02
sulfur, mass% <sup>b</sup>		0.22	n.a. <sup>c</sup>	0.22
Carbon residue, mass %				
Conradson	D 189	0.05	0.13	0.10
Ramsbottom	D 524	0.10	0.17	0.15

<sup>a</sup> Cloud point values shown in the parentheses are those for the refined samples (see text). <sup>b</sup> Not by ASTM method. <sup>c</sup> n.a. = not applicable.

*Bahadur et Al* [24] en colaboración con Boocock [4] da un paso más allá y establece la comparativa entre distintas propiedades conocidas del diesel convencional, con el líquido proveniente de pirolizar lípidos presentes en el lodo EDAR, y aceite de canola.

Mide las propiedades que se muestran en la Tabla I.8 siguiendo la normativa ASTM.

Tabla I.8. Propiedades Diesel convencional según normativa ASTM [19].

Punto flash	D93
Agua y sedimentación	D2709
Viscosidad cinemática (at 313 K)	D445
Cenizas	D874
Cenizas	D482
Azufre	D5453
Azufre	D2622/129
Corrosión	D130
Número de cetano	D613
Aromaticidad	D1319
Residuo carbonoso	D4530
Residuo carbonoso	D524
Temperatura de destilación	D1160

Sus conclusiones son que la densidad, viscosidad, contenido en cenizas, residuo carbonoso, flash point y poder calorífico están en un rango adecuado para su uso como combustible.

Por otra parte, *Demiral et Al* [19] estudia la influencia de la alúmina y del feldespato de sodio sobre la pirolisis en lecho fijo del bagazo de oliva y sobre la cáscara de nuez. Su conclusión es que con el uso de los catalizadores disminuye el rendimiento a líquido, sin embargo este presenta un poder calorífico mayor, aumentando su relación H/C, esto es debido a la disminución de especies oxigenadas presentes en la fase orgánica. Mejorando a su vez la estabilidad del líquido.

Otros autores prueban diversos materiales mesoporosos y estudian su actividad catalítica. *Adam et al* [64] detallan diversos catalizadores como se muestran en la tabla a continuación. Siendo la gamma-alúmina uno de ellos.

En la Figura I.9 se muestra un listado con características de algunos catalizadores.

Table 1: Catalyst Physicochemical Characterization

catalyst	manufacturer	type	$PV_{Hg}$ (cc/g)	mesoporosity (cc/g)	BET area (m <sup>2</sup> /g)	
					total area	zeolite area
Commercial						
A	Sud-Chemie	HZSM-5		0.5459	417.4	417.4
B <sup>b</sup>	Akzo	ReUSY		0.05448	191.0	138.0
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Condea	alumina	0.21 <sup>a</sup>		3.0 <sup>a</sup>	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Condea	alumina	0.54 <sup>a</sup>		208.0 <sup>a</sup>	
C	Sud-Chemie	Fe/Cr	0.3–0.4 <sup>a</sup>	0.24	95.0	–
C <sup>b</sup>	Sud-Chemie	Fe/Cr		0.34	77.6	–
Experimental						
HZSM-5	Saskatchewan University	HZSM-5		0.2868	318.9	318.9
AL-MCM-41	SINTEF	mesoporous		0.7499	716.1	–
AL-MCM-41 <sup>b</sup>	SINTEF	mesoporous	–	0.1552	45.4	–

Figura I.9. Características catalizadores para la pirólisis.

Estos autores confirman que el uso del catalizador puede ser ventajoso. Todos los catalizadores estudiados reducen, en mayor o menor medida, las cantidades de los compuestos indeseables del bio-oil.

Otro artículo reciente de dos veteranos en la materia como *French and Czernik* [66], se centran en el craqueo catalítico de compuestos oxigenados utilizando para ello un reactor semicontinuo. Citando hasta 40 catalizadores, entre ellos la gamma-alúmina que se han usado con diferentes fines, objetivos y resultados en diversas pruebas de pirolisis de biomasa, Al final sus estudios se decantan por el grupo de zeolitas ZSM-5 con mejor rendimiento a hidrocarburos en la pirolisis de residuos forestales de álamo (chopo).

También existen diversos estudios donde se comenta el proceso de pirolisis usando catalizador y sin usarlo para comentar a posteriori las principales diferencias. *Zhang et Al* [67] realizan la fase experimental en un lecho fluidizado para determinar en primer lugar la temperatura, la altura de lecho, el flujo de gas y el diámetro de partícula de la alimentación, luego hacen un estudio de la proporción de catalizador que sería necesaria para obtener un líquido de mejor propiedades.

Siguiendo esta línea *Williams et Al* [68], se centra en la pirolisis en un reactor de lecho fluidizado de la cáscara de arroz. Después, los vapores que provienen de la pirolisis, se pasan por un reactor de lecho fijo donde se encuentra el catalizador. En este

caso no usa alúmina, sino que se centra en el ámbito de las zeolitas. En presencia del catalizador, la producción de líquido se redujo notablemente, así como su contenido en oxígeno debido principalmente a la deposición de coque en el catalizador. A pesar de ello, es de destacar el posterior y arduo trabajo realizado acerca de la composición química de líquido de pirolisis.

Otro trabajo de este autor (*William et Al*)[69] se centra en trabajar con el reactor dividido en dos zonas, con el catalizador situado en un lecho dentro del reactor además se realizaron experimentos introduciendo el catalizador con el sólido a alimentar en determinadas proporciones.

Así pues, de cara al futuro estudio de la pirólisis catalítica para el aumento en el rendimiento de la fase superior del líquido de pirólisis se considera la alúmina activada un catalizador apto para su mejora. El tiempo de residencia de los vapores generados en el proceso de pirólisis es un factor muy importante que determina las reacciones secundarias que se dan en el proceso. Con la temperatura fijada y el reactor del volumen, el tiempo de residencia está determinado por el flujo volumétrico de nitrógeno y los vapores de pirólisis. Aumentando el caudal de nitrógeno o la velocidad de alimentación aumentó el rendimiento a líquido debido al reducido tiempo de residencia.

Por todo ello, se cree que al pirolizar catalíticamente el lodo se conseguirá aumentar la proporción de la fase superior orgánica de alto poder calorífico y proveniente de las grasas o extractivos del lodo. Este aumento se debería a que los compuestos presentes en la fase orgánica viscosa se convertirían en hidrocarburos alifáticos y migrarían a la fase superior.

Tras esta revisión bibliográfica acerca de procesos de pirólisis catalítica en instalaciones semejantes a la nuestra, se pretende contribuir, entre otras cosas, a la ampliación de los conocimientos existentes sobre pirólisis catalítica de lodos EDAR para mejorar las propiedades del líquido de pirólisis obtenido.

### **I.6.2. Gamma-alúmina. Alúmina activada.**

Como ya se ha comentado anteriormente, se va a utilizar la gamma-alúmina como catalizador en el proceso para llevar a cabo la mejora del líquido de pirólisis. Para ello es necesario su activación, denominándose finalmente alúmina activada. Este proceso se verá con más detalle en el Anexo II

La superficie de la alúmina activada es una mezcla compleja de aluminio, oxígeno e iones hidroxilo, que se combinan de manera específica para producir zonas tanto ácidas como básicas en la superficie. Estas zonas son la causa de la actividad de la superficie y son importantes en procesos de adsorción, cromatografía y en **aplicaciones catalíticas**. Se han desarrollado modelos para explicar la evolución de estas zonas en la activación [70]. También existen otros iones presentes en la superficie que pueden alterar la superficie químicamente, pudiendo ser manipulados para variar las propiedades y conferirle diferentes usos.

En lo referente a su manipulación y utilización, la alúmina activada es un material relativamente inocuo desde el punto de vista de la salud humana, ya que no es inflamable ni tampoco tóxico. No obstante, el polvo puede causar irritación en los ojos y existe un registro de daños en los pulmones debido a la inhalación de polvo de alúmina activada mezclada con sílice y óxidos de hierro [71]. Por ello se deben tomar

las precauciones normales asociadas a la manipulación de polvos finos que puedan ser inhalados. Además, las alúminas activadas se envían a contenedores a prueba de humedad debido a su fuerte acción desecante.

Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es la desecación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad. Los experimentos efectuados por el National Institute of Standards and Technology indican la potencia de diversas desecantes.

La alúmina activada es un material con buenas propiedades de adsorción de fluoruros del agua y constituyen el material adsorbente más usado para este fin. También se emplea en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto.

Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración. Los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio que impregnan la alúmina activada son buenos catalizadores de la deshidrogenación, como en la conversión de butano en butadieno, así como la deshidrogenación ciclizante, fuente de tolueno y otros hidrocarburos aromáticos. Los metales de actividad catalítica, como el níquel, el hierro, cobalto y platino, se emplean con soporte de alúmina con el fin de elevar su potencia de hidrogenación y de síntesis.

Una de las aplicaciones más importantes y que además nos concierne en este trabajo es su uso en **aplicaciones en procesos catalíticos** ya que la alúmina va a ser utilizada como catalizador en un lecho fijo secundario de los gases y vapores procedentes de la pirólisis del lodo EDAR. Normalmente se usa como catalizador, como sustrato del catalizador o como aditivo para modificar alguna propiedad. La alúmina activada es usada como catalizador en el proceso Clauss para la recuperación de azufre del  $H_2S$  que se origina en el procesamiento de gas natural o en operaciones en la industria de refino del petróleo. El tamaño de las esferas de la alúmina es generalmente de unos 5mm de diámetro, fijado para llegar a un compromiso entre la actividad y las diferentes presiones que se dan en un reactor de lecho fijo [72]. La mayor aplicación de la alúmina activada es el uso como catalizador en el hidrotratamiento de materias primas del petróleo [73]. Esto se puede asimilar a nuestro tratamiento del fango EDAR ya que los objetivos de ambas actividades son comunes: mejorar la relación H/C, eliminar el O, S, N y las impurezas así como el V, Ni y otros posibles contaminantes, especialmente residuos más pesados de las materias primas.

Otra posible aplicación de la alúmina como catalizador se promueve en la industria del automóvil usándose como catalizador de los gases de escape para aumentar la oxidación de los hidrocarburos, monóxidos de carbono y óxidos de nitrógeno de estos gases. En este caso la alúmina se usa junto con metales como el platino o el rodio [74]. También se puede usar en el proceso FCC como aditivo para modificar los catalizadores usados en el proceso. Existen otra serie de aplicaciones catalíticas de la alúmina activada que se dan en menor medida pero no por ello dejan de ser importantes como su uso como sustrato del catalizador en reacciones de: deshidratación de alcoholes, isomerización de olefinas, hidrogenación, oxidación y polimerización [75]. También se está investigando un nuevo método para la síntesis de hidrocarburos con un soporte de sílice-alúmina para el grupo VIII de los metales [76].

Además de sus aplicaciones como catalizador, la alúmina activada tiene otras como por ejemplo: su uso en aplicaciones cromatográficas en la separación de varios compuestos orgánicos por cromatografía en fase normal debido a sus características hidrofílicas de su superficie; su uso como parte de la composición de membranas orgánicas para mejorar su estabilidad mecánica y térmica [77] así como su utilización como adsorbente de vapor de agua que contienen algunos gases y de los que se requiere su eliminación.

ANEXO II

MATERIALES

Y

EQUIPOS

UTILIZADOS

En los siguientes apartados se van a describir y comentar las características más relevantes de los principales equipos constituyentes de la planta experimental de laboratorio así como las materias primas utilizadas. Se va a utilizar una instalación experimental a escala de laboratorio en la que se somete a pirólisis el lodo de EDAR en un reactor de lecho fluidizado. Los gases y vapores de este proceso se harán pasar por un reactor de lecho fijo donde se sitúa el catalizador.

Adicionalmente, se explicarán los ensayos y análisis post-experimentales realizados a los productos obtenidos mediante pirólisis catalítica del lodo EDAR así como la descripción de los equipos usados para analizar algunas de las características del líquido de pirólisis.

## **II.1. LODO DE DEPURADORA.**

La materia prima que se utilizó como alimentación en el lecho fluidizado fue lodo procedente de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) Urbanas Sur de Madrid. En la EDAR de Madrid Sur no se añaden aditivos químicos en la línea de aguas, y su tratamiento secundario consiste en una digestión anaerobia. El lodo formado en las EDAR, sin adición de agregados, se espesa por gravedad y se deshidrata gracias a una centrifugación y filtros banda. Tras estos procesos, el lodo se estabiliza mediante un proceso de digestión anaerobia. Para finalizar el proceso, se procede a una eliminación sustancial del contenido en humedad de los fangos. Para ello, se realiza un secado térmico a una temperatura de 105 °C. El producto final se obtiene en forma de gránulos, con un diámetro medio de aproximadamente 5 mm y con unos niveles de humedad muy bajos (< 10%). En la Fotografía II.1 se muestra el aspecto físico del lodo utilizado.



Fotografía II.1. Lodo EDAR

### **II.1.1 Análisis de los lodos EDAR**

Para adquirir un mayor conocimiento de las características del lodo utilizado se han realizado una serie de análisis, cuyos resultados se presentan a continuación. Estos se realizaron en el servicio de análisis del Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza con los equipos pertenecientes a dicho centro.

### 1. Análisis inmediato

La humedad se midió con una serie de estufas, tanto de ventilación forzada como de atmósfera inerte. Para la determinación de la materia volátil y cenizas, se usaron diferentes hornos de mufla. En la Tabla II.1 se exponen los valores de humedad, cenizas, volátiles y carbono fijo del lodo.

Tabla II.1. Análisis inmediato de los lodos procedentes de Madrid Sur

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

### 2. Análisis elemental

En la Tabla II.2 se exponen los resultados del análisis elemental que fueron realizados en un equipo “*Thermo*”, modelo “*Flash EA 1112 Series CHNS-O Analyzer*”. La determinación se llevó a cabo con un rango de detección comprendido entre 0,05% y 99,95%.

Tabla II.2. Análisis elemental de los lodos procedentes de Madrid Sur.

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

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

### 3. Poder calorífico

Para la determinación del poder calorífico como combustible se usó un calorímetro isoperibólico *ICA C-2000*. En la Tabla II.3 se exponen los valores numéricos del poder calorífico superior e inferior.

Tabla II.3. Poderes caloríficos de los lodos procedentes de Madrid Sur.

	Norma analítica	Unidades	Valor
<b>P.C. Superior</b>	ASTM D-3286-96	MJ/Kg	11,9
<b>P.C. Inferior</b>	ASTM D-3286-96	MJ/Kg	10,8

## II.2 ARENA

La arena lavada constituye un sólido inerte formado por sílice ( $\text{SiO}_2$ ) empleado como material inerte en la mezcla con el catalizador para mantener la altura de lecho a 10 cm cuando se usan distintas cantidades de catalizador y ver el posible efecto que tiene la dilución del catalizador. Además, puesto que se tratan de reacciones exotérmicas se pueden llegar a formar perfiles de temperatura en el lecho. En este sentido, la arena lavada inerte es un buen conductor del calor y evita la formación de estos gradientes [78]. Por otra parte, como se verá más adelante, se ha asegurado mantener la temperatura constante dentro del reactor de lecho fijo mediante el control de temperatura de tres resistencias colocadas a lo largo de todo el reactor.

La arena empleada ha sido suministrada por PANREAC QUIMICA SAU (Barcelona). Se trata de una arena de mar lavada inerte de grano fino cuya composición química es  $\text{SiO}_2$ .

Algunas de las características de esta arena son las siguientes:

- Material soluble en HCl: 0,2 %.
- Pérdida por desecación: 0,2 %.
- Cloruros: 0,015 %.
- Tamaño de grano:  $\approx 0,25\text{--}0,30$  mm.

## II.3 $\gamma$ -ALUMINA

El término “alúmina” está referido a tres clases de componentes [79].

1. Trihidróxido de aluminio cuya fórmula es  $\text{Al}(\text{OH})_3$
2. Oxihidróxidos de aluminio los cuales se distinguen con la fórmula  $\text{AlO}(\text{OH})$
3. Óxidos de aluminio, en el cual es necesario distinguir entre alúminas de transición a las fases  $\gamma$ ,  $\eta$  y  $\alpha$ . También se denominan alúminas de transición.

El catalizador usado en este proyecto es la  $\gamma$ -alúmina, un óxido de aluminio. Junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas y los barnices, impariéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración.

La alúmina puede presentar siete fases de transición. Cada una de ellas se denomina por medio de las letras griegas: chi ( $\chi$ ), kappa ( $\kappa$ ), teta ( $\theta$ ), delta ( $\delta$ ), alfa ( $\alpha$ ) y gamma ( $\gamma$ ). La naturaleza del producto obtenido durante la calcinación depende del tipo de hidróxido precursor como lo son la gibbsita, diáspora, bayerita y bohemita. La figura II.1 muestra la descomposición secuencial de los hidróxidos de aluminio. Se señala la gamma-alúmina procedente de la calcinación de la bohemita a una temperatura entre 500-850°C.

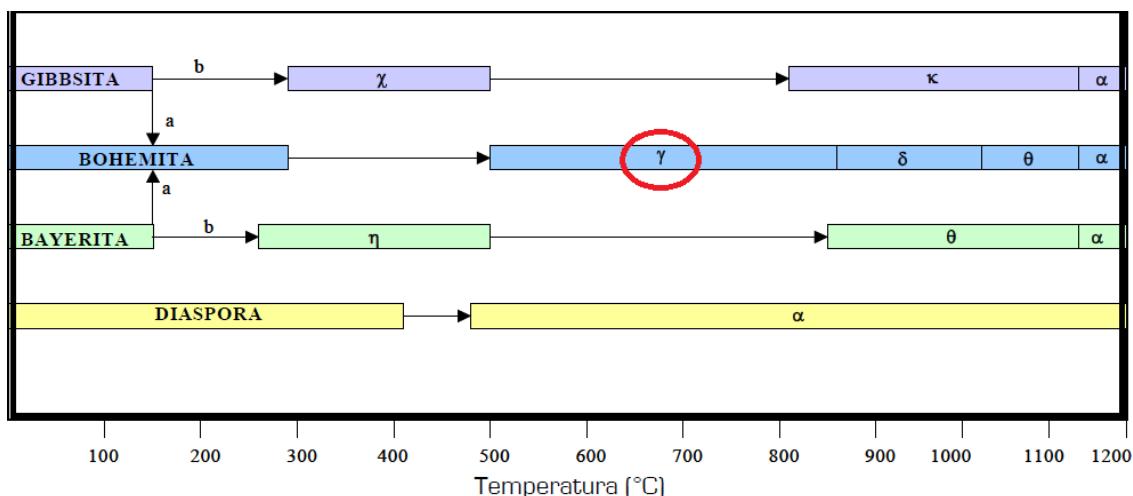


Figura II.1 Descomposición secuencial de hidróxidos de aluminio. El área en recuadro indica el intervalo en la que se encuentra la fase y las distancias entre éstos, indica la zona de transición [80].

Cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada, y a 900 °C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada  $\gamma$ -Alúmina. Calentando la alúmina a más de 1000°C, se convierte en  $\alpha$ -Alúmina. En consecuencia la  $\gamma$ -Alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de la  $\gamma$ -Alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva, y la imagen de difracción de los rayos X cambia en complejidad y precisión de líneas al aumentar la temperatura de calentamiento.

Algunas de las propiedades físicas y químicas se muestran en la tabla II.4 y en la II.5:

Tabla II.4. Composición química  $\gamma$ -alúmina

Compuesto químico	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	95,0 min
C	0,05 max
$\text{SiO}_2$	0,035 max
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,025 max
$\text{Na}_2\text{O}$	0,005 max
$\text{TiO}_2$	0,27 max

Tabla II.5. Propiedades físicas  $\gamma$ -alúmina

Área específica (3h a 500°C)	145-165 m <sup>2</sup> /g
Densidad lecho aflojado	700-900 g/l
Densidad lecho empaquetado	800-1000 g/l

Además, en la tabla II.6 se muestra la distribución de diámetro de partículas para la alúmina:

Tabla II.6. Distribución de diámetro de partículas para la alúmina

Luz de malla ( $\mu\text{m}$ )	Fracción de sólido (% masa)
<150	9,11
150-250	33,38
250-350	50,20
350-500	7,31

Por otro lado, es también útil conocer la distribución del volumen de poros del sólido para lo cual se utilizan las siguientes técnicas: el análisis BET y la porosimetría de mercurio (realizada en el laboratorio del GPT). Los valores se recogen en las tablas II.7 y II.8:

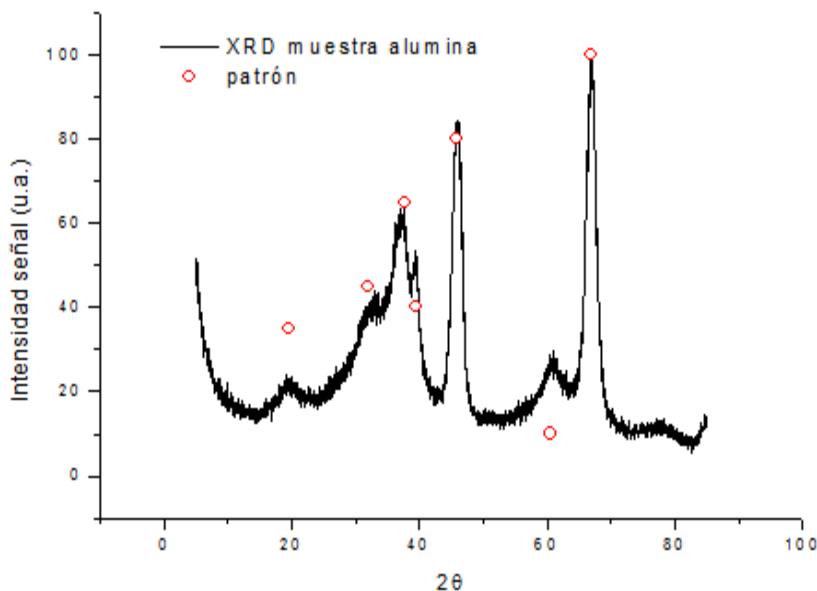
Tabla II.7. Resumen de propiedades extraídas del análisis BET-BJH

Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	142,44
Diámetro medio de poros (nm)	10,48
Volumen de mesoporos (análisis BJH)( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,42

Tabla II.8. Resumen de propiedades extraídas del análisis de porosimetría de mercurio.

Porosidad (%)	60,69
Área de macroporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	168,56
Diámetro medio de poros (nm)	20,40

El área superficial obtenida se mantiene en los valores que vienen asociados generalmente a las alúminas comerciales. Para garantizar que el material recibido es efectivamente  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y para una posterior comparación con otros sólidos sintetizados a partir de la misma, se ha realizado un análisis de difracción de rayos X (XRD). El resultado de este análisis aparece en la Figura II.2.

Figura II.2. Espectro XRD de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Puesto que lo que se pretende es usar la alúmina como catalizador, va a ser necesaria su activación. La **alúmina activada** es una forma porosa y adsorbente que se produce calentando los hidratos a temperatura suficiente para expulsar la mayor parte del agua combinada. Es necesario regular el calentamiento, pues si la temperatura es demasiado alta no se obtiene la extensión máxima de superficie. Para ello se va a llevar a cabo en el laboratorio una calcinación a 600 °C.

La alúmina activada comprende una serie de formas de nanoequilibrios de óxidos de aluminio hidroxilados. La composición química puede ser representada por  $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$  donde  $x$  varía desde 0 hasta 0,8. La estructura cristalina de la alúmina activada ha sido bien documentada mediante difracción de rayos X [81]. A continuación se muestra el efecto de la temperatura sobre alguna de las propiedades de la alúmina activada producido por calentamiento de la gibbsita [82] en la Figura II.3.

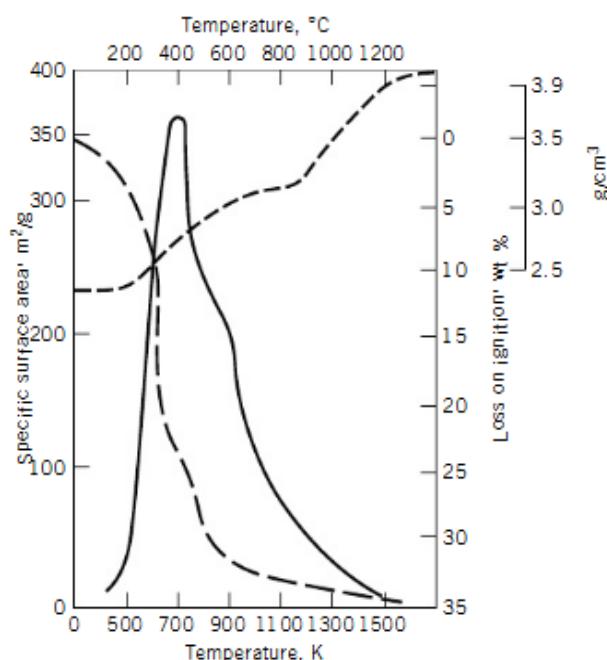


Figura II.3. Variación con la temperatura de algunas propiedades de la alúmina activada.

La línea continua representa el área específica, la discontinua de menor tamaño representa la densidad y la de mayor tamaño es la pérdida de ignición. A medida que el material se calienta, la superficie específica alcanza un máximo de  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  alrededor de 650 K. Por encima de esta temperatura, la superficie específica disminuye y la estructura se vuelve más densa debido al mayor orden de la estructura cristalina durante la progresión de la temperatura. A partir de 1450 K, se produce un reordenamiento de esta estructura que conlleva una disminución de la superficie específica de hasta  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estas tendencias pueden variar según los precursores del cristal, la pureza y la atmósfera de calefacción.

Si el hidróxido de aluminio se descompone por calentamiento a bajas temperaturas al vacío o por rápido calentamiento a altas temperaturas, se produce una fase casi amorfa (indiferente a los rayos X) denominada alúmina rho, que posee como característica fundamental la capacidad de recristalización (rehidratación) a bohemita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) o bayerita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) cuando se mezclan con agua [83]. Este comportamiento se conoce como "vinculación de rehidratación" y se produce en un grado significativo en agua caliente a presión atmosférica [84].

A excepción de la alúmina rho, las alúminas activadas son bastante estables cuando se mezclan con agua en un rango de pH de 4 a 10. Por debajo de pH 2 y en un pH superior a 12 se degradan rápidamente.

La alúmina que ha sido calcinada podrá rehidratarse y rehidroxilarse a temperatura ambiente, con la sola presencia del aire (por este motivo es importante conservar la alúmina calcinada en un bote aislado). Este fenómeno corresponde a la adsorción disociativa del agua, permitiendo la formación de grupos  $\text{OH}^-$ . Esta adsorción se representa esquemáticamente en la Figura II.4.

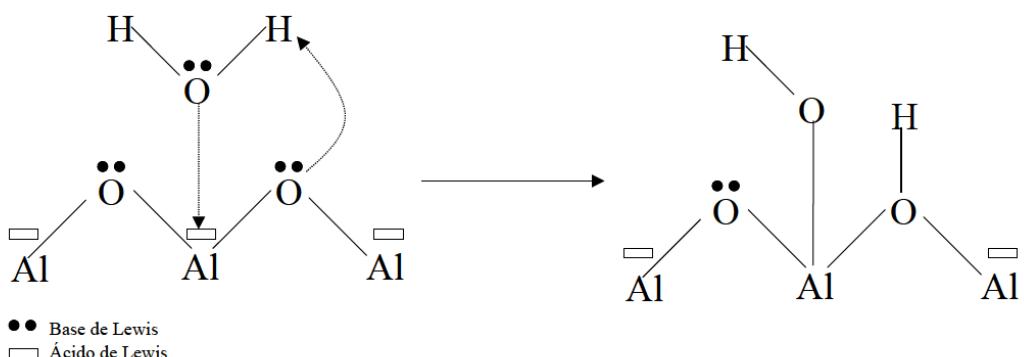


Figura II.4 Representación esquemática de la hidroxilación de la alúmina [85] [86]

Los grupos hidroxilo de la alúmina tienen características de anfótero en medio acuoso [85], [86]. Esta característica ocasiona diferentes ionizaciones de los grupos  $\text{OH}^-$  de acuerdo con el medio de impregnación, ya sea ácido o básico. En nuestro caso, se comportará como un ácido de Lewis frente a los vapores procedentes de la pirólisis (ver AnexoI).

En la Figura II.5 se muestra cuantitativamente la evolución de la adsorción catiónica y aniónica de una alúmina de  $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  como función del pH.

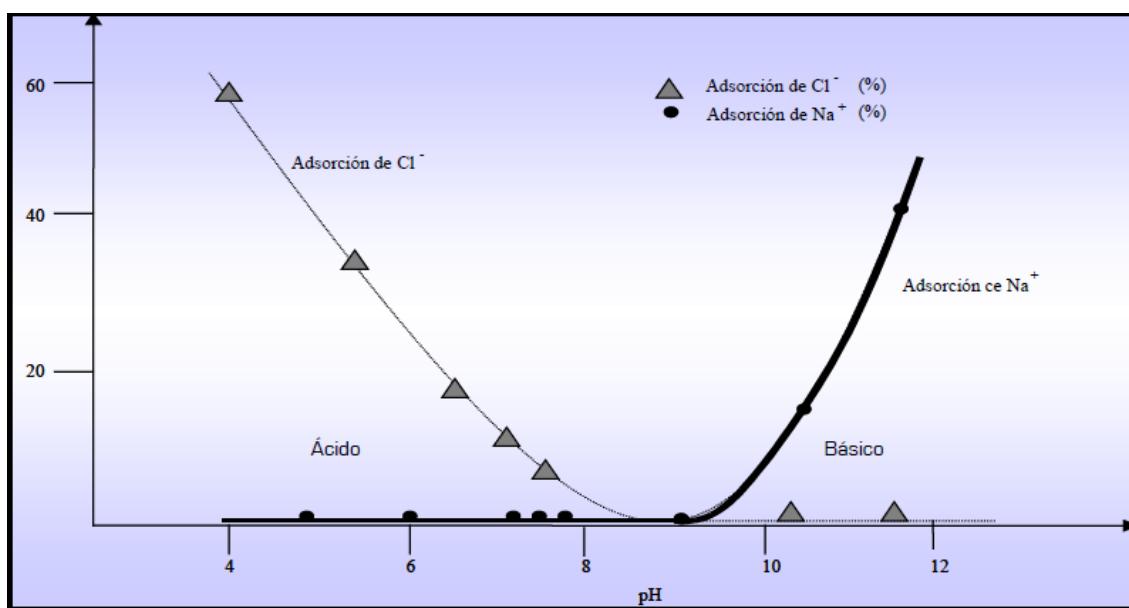


Figura II.5 Adsorción de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en la fase  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  en función del pH [87] [88]

La naturaleza anfótera de la alúmina puede observarse claramente, incrementando la adsorción de los aniones en el medio ácido sin la adsorción de los cationes de sodio y al incrementarse la adsorción de los iones  $\text{Na}^+$  en medio básico sin la adsorción de los iones  $\text{Cl}^-$ . La zona localizada en un pH de 8,5 a 9,0, corresponde al punto de carga cero. En esta zona no ocurre prácticamente ninguna adsorción básica o ácida.

#### **II.4. GASES UTILIZADOS**

A lo largo de este proyecto se han utilizado los siguientes gases:

- Aire comprimido: Aire atmosférico constituido al 99% por nitrógeno y oxígeno, siendo el resto  $\text{CO}_2$  y gases nobles. Empleado para la refrigeración del reactor de lecho fluidizado y para la correcta limpieza del reactor secundario de lecho fijo tras cada experimento.
- Nitrógeno: Gas empleado mayoritariamente ya que se usa como agente fluidizante y de arrastre de la alimentación.
- Helio y Argón: Gases de alta pureza empleados como portadores en cromatografía.

#### **II.5. PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN**

En la preparación de la alimentación sólida se requirió la utilización de dos aparatos: el molino de bolas de acero y la tamizadora ya que el lodo inicial requiere una serie de procesos antes de introducirlo en el reactor de pirólisis.

##### **II.5.1. Molino de bolas de acero**

El lodo de depuradora se trató previamente antes de alimentarse al reactor de lecho fluidizado. Dicho tratamiento consistió en la molienda del lodo. Para ello, el sólido a moler se introdujo en el molino junto con bolas de acero macizo, las cuales ejercieron, al voltearse el molino en los rodillos, el efecto de trituración. Los cilindros se hicieron girar mediante un motor. El molino de bolas utilizado se muestra en la Fotografía II.2.



Fotografía II.2. Molino de bolas

##### **II.5.2. Tamizadora**

Una vez molido el sólido, éste se tamizó para obtener un conjunto de partículas cuyo tamaño estuviese comprendido entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ . Para ello se utilizó una tamizadora *FT-200M* y dos tamices con luz de 250 y 500  $\mu\text{m}$ . La tamizadora electromagnética permitió un movimiento circular y vertical que evitó la obstrucción de las mallas de los tamices. La tamizadora utilizada se muestra en la Fotografía II.3.



Fotografía II.3. Tamizadora

## **II.6. PLANTA EXPERIMENTAL**

Los experimentos se realizaron en una planta experimental a escala de laboratorio equipada con un reactor de lecho fluidizado que opera a presión atmosférica donde se llevó a cabo la reacción de pirólisis del lodo propiamente dicha y un reactor secundario de lecho fijo colocado tras el filtro en caliente donde se deposita el catalizador. El esquema general de la planta se muestra en la Figura II.6.

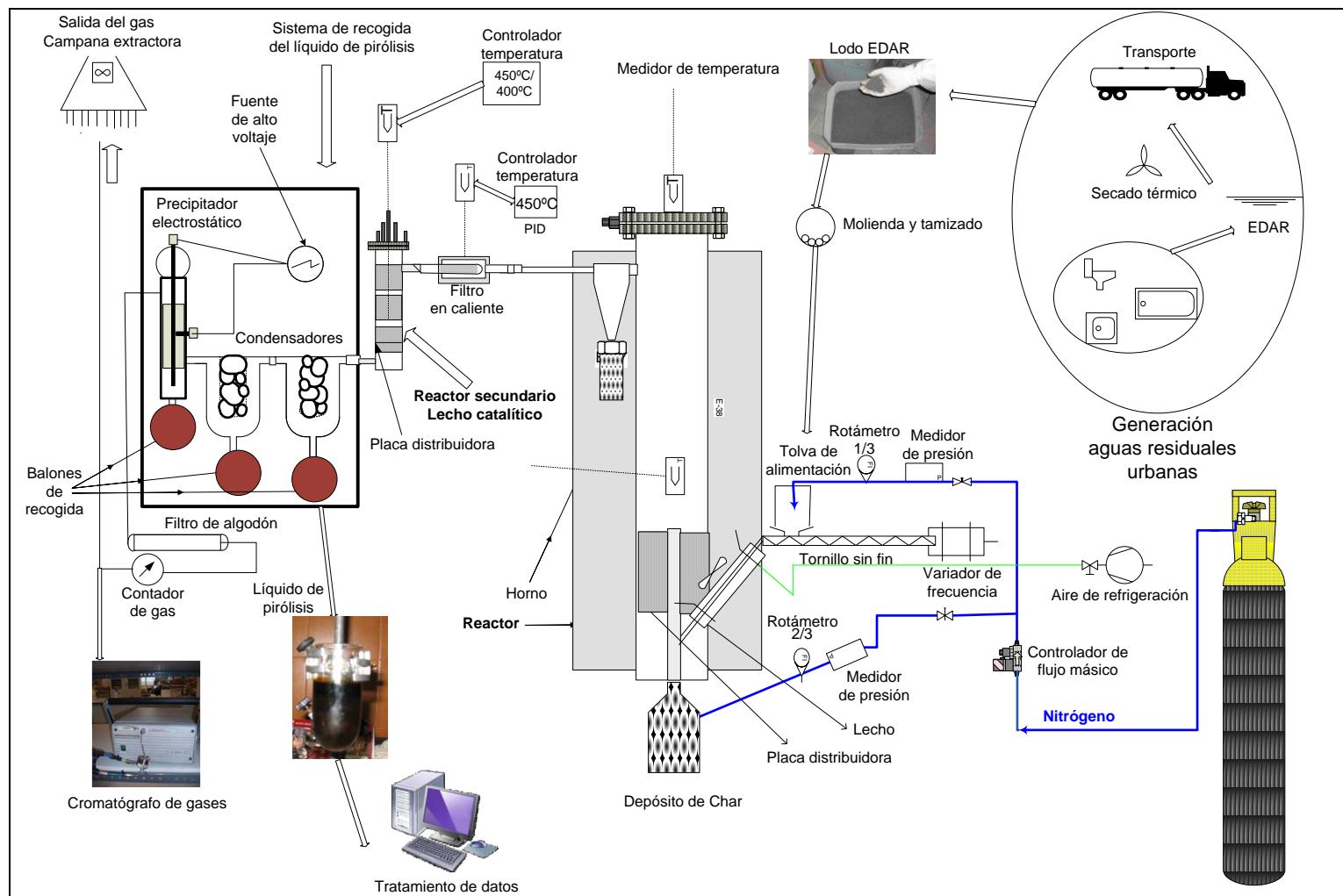


Figura II.6. Planta experimental

A continuación se describen, ordenadamente, los equipos que forman parte de la planta experimental:

### **II.6.1. Tolva de alimentación de sólidos**

La tolva permite la alimentación en continuo del lodo en el reactor. Para ello, está dotada de un tornillo de Arquímedes (o "sinfín") que conecta la cavidad de almacenamiento con el conducto de entrada al reactor de lecho fluidizado. La cantidad alimentada depende de la velocidad de giro del tornillo, la cual se modifica mediante un sistema electrónico de variación de frecuencia del motor que acciona el mecanismo.

Puesto que lo que se controla es la frecuencia de giro, fue necesario, antes de cada experimento, realizar la calibración de la tolva para saber exactamente la frecuencia que se debía utilizar para obtener el caudal de alimentación deseado. A continuación se muestra dicha tolva en la Fotografía II.4.



Fotografía II.4. Tolva de alimentación.

En la conducción que va de la tolva al reactor se dispone de un sistema de seguridad: aire de refrigeración a contracorriente por una camisa exterior del tubo de 36,5 mm de diámetro para evitar la pirólisis del sólido antes de entrar al reactor.

### **II.6.2. Reactor de lecho fluidizado**

Las distintas reacciones de pirólisis se llevaron a cabo en un reactor de lecho fluidizado construido en acero inoxidable refractario AISI 310. Su esquema se muestra en la Figura II.7.

La reacción de pirólisis es un proceso muy rápido que tiene lugar en una atmósfera inerte, y que en nuestro caso se ha realizado entre 450 y 550 °C [21]. El gas inerte usado para fluidizar el lecho fue nitrógeno y para ello se emplearon dos tercios del caudal total de nitrógeno. Para controlar este fraccionamiento de caudales se emplean dos rotámetros, además de dos indicadores de presión para vigilar la sobrepresión del sistema. Por otra parte, el conducto de alimentación del sólido es refrigerado por una corriente de aire que circula por una camisa exterior, evitando que el sólido alimentado se pirolice antes de llegar al lecho. En la Figura II.6 se puede observar dicha entrada. El resto del caudal, un tercio del total, entró con la alimentación para facilitar el proceso.

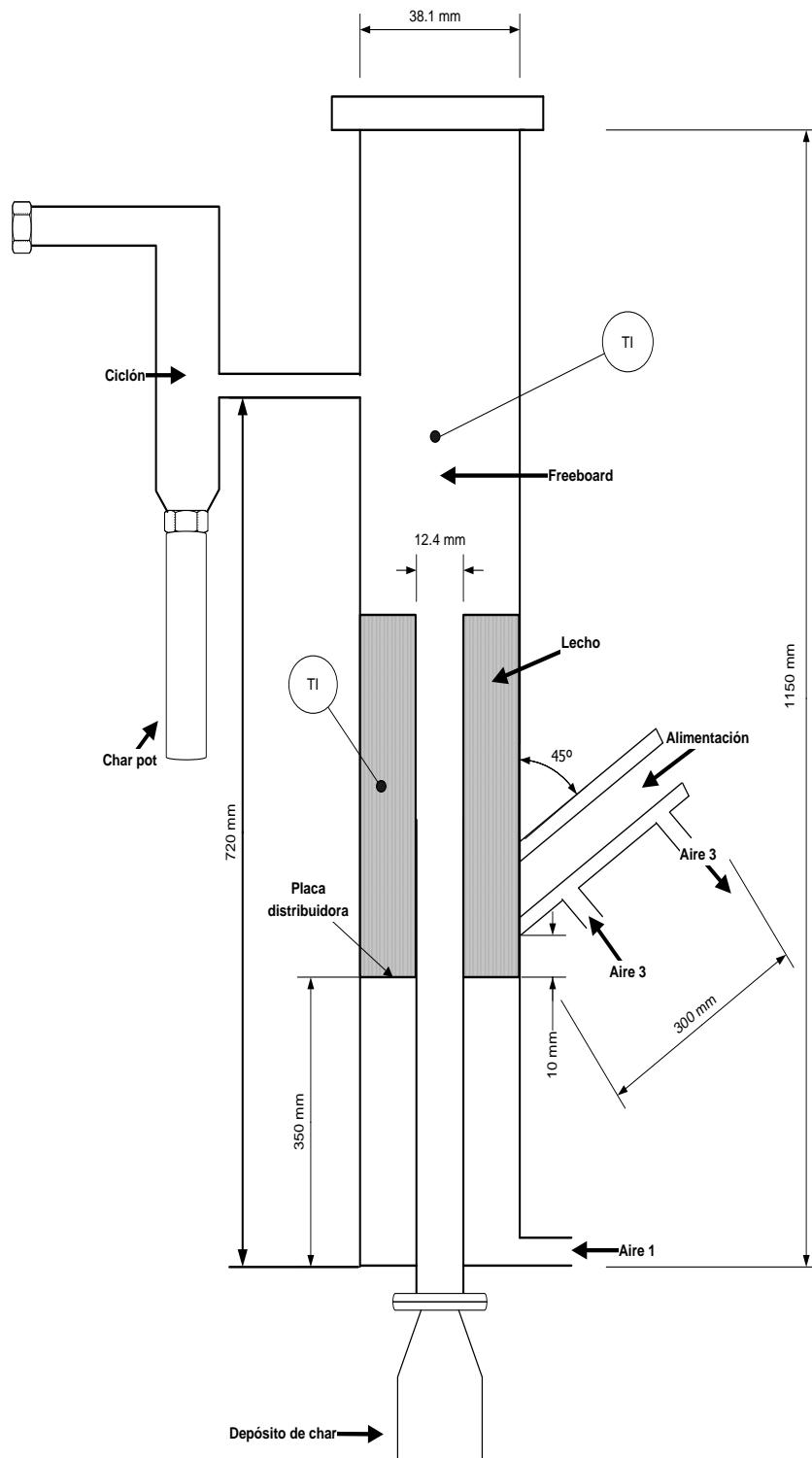


Figura II.7. Esquema del reactor de lecho fluidizado.

El reactor está situado dentro de un horno cuya finalidad es la de controlar la temperatura existente en el lecho, el free-board y el ciclón. Para ello, cada zona consta de unas resistencias eléctricas independientes.

En la parte inferior del reactor se coloca un depósito, llamado depósito de char, hecho del mismo acero inoxidable que el reactor. Dicho depósito tiene 300 mm de altura. Su base tiene forma cilíndrica con un diámetro de 130 mm y conforme se asciende hacia la parte superior de sujeción adquiere forma cónica disminuyendo el

diámetro hasta alcanzar unas dimensiones de 19 mm, siendo el diámetro de la brida de sujeción de 95 mm. Dicho dispositivo se muestra en la Fotografía II.5. La misión del depósito de char es la de recoger el sólido que rebosa del lecho por el tubo concéntrico. Por otra parte, la capacidad del depósito de char es uno de los parámetros que determina el tiempo máximo de duración del experimento. En nuestro caso son experimentos de 120 min como máximo, en los cuales no se genera sólido suficiente para rebosar la capacidad de éste.



Fotografía II.5. Depósito de char.

Los gases de salida, originados durante la reacción de pirólisis, pasan por un ciclón con el fin de separar de la corriente gaseosa el sólido elutriado. Dicho sólido se recoge en un depósito denominado “*char pot*” (Fotografía II.6.) ubicado en la salida inferior del ciclón.



Fotografía II.6. *Char pot*

### **II.6.3. Filtro caliente**

Este dispositivo (Fotografía II.7) impide que las partículas más pequeñas del sólido, que no han sido extraídas de la corriente gaseosa por el ciclón, salgan al exterior. El filtro está formado fundamentalmente por un cartucho de fibra de algodón que se introduce en un cuerpo metálico (Fotografía II.8). Este conjunto se mantiene a una temperatura constante de 450 °C para evitar que los alquitranes condensen en él mediante una serie de resistencias colocadas alrededor de éste a modo de abrazaderas. Para conseguir dicho propósito se usa un controlador tipo PID.



Fotografía II.7. Filtro en caliente



Fotografía II.8. Cartucho de fibra.

### **II.6.4. Reactor secundario de lecho fijo**

Una vez que los gases salen del reactor primario de lecho fluidizado y pasan por el filtro en caliente, antes de pasar al sistema de condensación, pasan a un reactor de lecho fijo de acero inoxidable refractario AISI 310. Se trata de un reactor cilíndrico de 47 cm de altura y 5,4 cm de diámetro interno, resultando una superficie transversal de 22,90 cm<sup>2</sup>. A unos 6 cm de la base está ubicada la placa distribuidora, del mismo material que el reactor y perforada con orificios para dejar pasar correctamente el flujo de gas. Se tiene por tanto unos 15 cm como máximo para poder rellenarlo con el catalizador requerido. Su esquema se muestra en la Figura II.8.

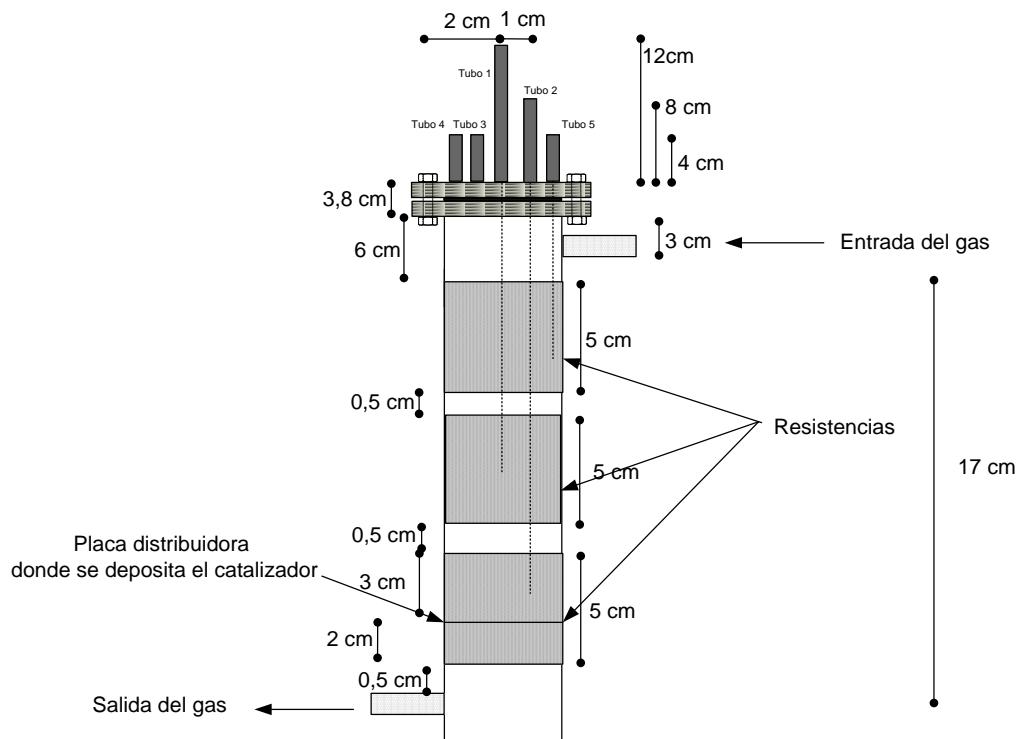


Figura II.8. Reactor de lecho fijo

Como puede observarse en la Figura II.8, el reactor consta de una entrada de gases en la parte superior y la salida en la parte inferior, de este modo nos aseguramos que nos encontramos en un reactor de lecho fijo ya que el gas lleva un flujo descendente atravesando el lecho catalítico de arriba a abajo.

El catalizador se coloca en el interior de este reactor sobre la placa porosa. Para que el catalizador no se escape a la parte inferior del reactor a través de la placa porosa, sobre ésta se coloca un trozo de lana de cuarzo de forma esférica. Además, también en la parte superior, sobre el catalizador, se colocará de forma análoga otro pedazo de lana de cuarzo para evitar que el gas tome caminos preferenciales al atravesar el lecho y se reparta de manera uniforme.

El reactor está calorifugado mediante tres resistencias a modo de "abrazaderas" que lo rodean a lo largo de toda su superficie rodeadas a su vez por la lana de vidrio (ver Fotografía II.9). En un principio, el sistema está preparado para usar 5 termopares pero al final debido a temas operacionales (ver Anexo III puesta en marcha) se ha optado por usar tres, lo cual es más que suficiente para obtener un buen control de la temperatura en el lecho. Por ello el control de la temperatura se realiza mediante tres controladores (Fotografía II.10) que actúan sobre las resistencias eléctricas que calientan el reactor en función de las lecturas proporcionadas por tres termopares colocados en la zona media de las resistencias; de este modo se puede controlar la temperatura que se desea en cada experimento en el reactor de lecho fijo. Estos tres termopares se introducen por la parte superior de la carcasa a través de unos tubos soldados sobre ésta.



Fotografía II.9. Reactor de lecho fijo



Fotografía II.10. Controladores de temperatura

### **II.6.5. Condensadores, precipitador electrostático y filtro de algodón**

Tras el reactor de lecho fijo catalítico citado anteriormente, se conectan dos condensadores en serie refrigerados mediante una combinación de hielo y agua, de modo que se consigue reducir apreciablemente la temperatura de los gases de salida y permitir la condensación de la fracción condensable. Los líquidos de pirólisis formados tras la condensación, se recogen en unos balones de vidrio situados en la parte inferior de los condensadores.

A la salida del segundo condensador se conecta un precipitador electrostático tubular donde acaban condensando el resto de compuestos de la corriente gaseosa que no se han recogido previamente en los condensadores. Para recoger el líquido es colocado otro balón de vidrio en la parte inferior del precipitador.

Después del precipitador electrostático, se sitúa un filtro de algodón preventivo para retener alguna traza que no se haya captado anteriormente.

En la Fotografía II.11 se muestra esta parte de la instalación



Fotografía II.11. Condensadores, precipitador y filtro algodón

### **II.6.6. Medidor volumétrico de gases**

La medida del volumen de gas generado en cada experimento se realiza mediante un medidor volumétrico de gases instalado tras el filtro de algodón. El medidor es de la marca *Actaris*, modelo *Gallus 2000*. Tiene un volumen de 1,2 dm<sup>3</sup> y puede medir un caudal máximo de 6 m<sup>3</sup>/hora. Este medidor se muestra en la Fotografía II.12.



Fotografía II.12. Medidor volumétrico de gases

Una vez finalizado el experimento, el líquido de pirólisis recogido en los tres balones de vidrio, se retira y se guarda en la nevera debidamente etiquetado. Por otra parte, el catalizador tras el experimento también se guarda en un bote adecuadamente etiquetado. Se puede observar en la Fotografía II.13 el líquido procedente de los tres balones recogido en un bote de vidrio:



Fotografía II.13. Recogida del líquido de pirólisis

### **II.6.7. Análisis elemental del líquido de pirólisis**

Los análisis elementales realizados a los líquidos de pirólisis obtenidos del lodo de Madrid Sur. Se han realizado en el instituto de carboquímica mediante un equipo “Thermo”, modelo “Flash EA 1112 Series CHNS-O Analyzer

## **II.7. EQUIPOS UTILIZADOS**

Una vez obtenido el líquido de pirólisis proveniente de fango EDAR, se le realizaron una serie de análisis para saber su contenido en agua, su composición, densidad, viscosidad, pH de la fase acuosa, el PC de la fase orgánica, el contenido en amoniaco de la fase acuosa y su solubilidad en diferentes disolventes mediante extracciones. Para ello fue necesario el uso de cinco equipos: valorador Karl-Fischer, bomba calorimétrica, densímetro, viscosímetro, pHmetro y cromatógrafo de gases.

### **II.7.1. Centrífuga**

Puesto que el líquido de pirolisis obtenido no es homogéneo y se produce en él una separación de fases de forma casi inmediata, es necesario centrifugar la muestra para poder mejorar esta separación.

La centrifuga disponible en el laboratorio del GPT es el modelo Heraeus Megafuge 16. La centrifugación se realiza a 4500 rpm durante 30 min. El instrumento puede observarse en la Fotografía II.14



Fotografía II.14. Centrifuga

### **II.7.2. Valorador Karl-Fischer**

El líquido de pirólisis obtenido en los experimentos es una mezcla de agua y compuestos orgánicos. El procedimiento Karl-Fischer ha sido utilizado como método de valoración para determinar cuantitativamente el contenido de agua en los líquidos de pirólisis. El valorador Karl-Fischer es de la marca *Mettler Toledo*, modelo V20. Dicho instrumento se muestra en la Fotografía II.15.



Fotografía II.15. Valorador Karl-Fischer

En la determinación del contenido de agua, el dióxido de azufre y el agua reaccionan con yodo. En presencia de agua, el anión de sulfito alquílico es oxidado por el yodo transformándose en sulfato alquílico. De esta manera, el yodo amarillo oscuro es reducido, transformándose en ioduro incoloro.

La fórmula de la reacción total es la siguiente:



La reacción se desarrolla hasta que se ha consumido el agua en su totalidad, con lo cual se detecta yodo libre en la solución reactiva. Para la determinación del punto final se aplica la indicación bivoltamétrica, es decir, el potencial desciende en el electrodo con clavija doble de platino polarizado por debajo de un valor determinado.

### **II.7.3. Bomba calorimétrica**

Para evaluar el poder calorífico superior de los líquidos de pirólisis (más concretamente se ha evaluado el de la fase orgánica aunque también se ha realizado el del char) se utiliza una bomba calorimétrica *IKA C 2000 Basic Calorimeter* que quema dicho líquido a volumen constante. El método utilizado para la determinación del poder calorífico superior es el isoperibólico. En este método, para llevar a cabo la medición, se coloca el líquido de pirólisis en un crisol dentro de la bomba calorimétrica y se agrega el oxígeno necesario para llevar a cabo la reacción de combustión. Para que no existan pérdidas de calor que afecten a la medición, se dispone de una camisa adiabática para evitarlas. El aparato se muestra en la siguiente fotografía.



Fotografía II.16

### **II.7.4. Mufla**

Este equipo es utilizado para la calcinación de la gamma-alúmina a 600°C. Y para calcular la deposición de coque introduciendo el catalizador tras el experimento a 550°C. Este equipo se observa en la Fotografía II.17.



Fotografía II.17. Mufla

### **II.7.5. Densímetro**

Para la determinación de la densidad de ambas fases, tanto de la orgánica como de la acuosa, se ha utilizado un densímetro modelo Mettler Toledo Densito 30 PX (Fotografía II.18) cuyo funcionamiento es muy sencillo. De esto modo podemos obtener la densidad del líquido sin necesidad de calcular antes su masa y su volumen.

Además de la densidad, el instrumento informa de la temperatura del líquido ya que existe la opción de realizar la medida con compensación de temperatura, lo cual va a ser de gran utilidad ya que vamos a referir todas las densidades a la misma temperatura aunque hayan sido medidas a distintas mediante un factor de corrección alfa.



Fotografía II.18. Densímetro

### **II.7.6. Viscosímetro**

La viscosidad dinámica (mPa\*s) de la fase orgánica se ha determinado mediante un viscosímetro rotacional, modelo Visco Basic Plus (FUNGILAB S.A) como puede observarse en la Fotografía II.19.

La medida de la viscosidad se realiza mediante un movimiento rotacional de un husillo sumergido en el líquido a analizar. La fuerza necesaria para que el husillo gire a una velocidad constante determina la viscosidad del fluido. Puesto que se la cantidad de muestra que se dispone en cada caso es limitada, se va a trabajar con una cantidad de 8 mL, por lo que debe utilizarse un husillo del modelo TR8.

Puesto que la viscosidad de un líquido depende de la temperatura, el recipiente contenedor de la muestra está rodeado de una camisa por la que circula un líquido termostatizado, en este caso glicerina, para mantener la muestra a la temperatura deseada durante la medición. Por tanto se va a utilizar un baño termostatizado de glicerina con sistema de bombeo peristáltico para que ésta circule a través de la camisa. El control de la temperatura se realiza mediante un termómetro sumergido en el baño. De este modo nos aseguramos que medimos todas las muestras a la misma temperatura.



Fotografía II.19. Viscosímetro

### **II.7.7. pHmetro**

Por la propia definición del pH, sólo se puede determinar el pH en disoluciones acuosas. Por ello, sólo se puede medir directamente el pH de la fase acuosa del líquido de pirólisis. Para medir el de la fase orgánica, previamente hay que extraerla en agua.

En el laboratorio de dispone de un medidor de pH/ISE modelo Sension 4 (HaCH). Antes de realizar la medida del pH de las muestras conviene realizar una calibración utilizando dos patrones de pH 4,01 y 7,00 disponibles en el laboratorio. Una vez elegida la opción de calibrado, se sumerge el electrodo en el patrón de menor pH y se espera hasta que el medidor reconozca el valor del patrón. Cuando el valor ha sido aceptado, se solicita que se introduzca el electrodo, previamente lavado con agua destilada y seco, en el recipiente que contiene el segundo patrón (pH =7). Una vez que el valor del segundo patrón ha sido aceptado, se guarda la calibración y se vuelve al modo de lectura de pH. Para realizar la medida se introduce el electrodo en el recipiente que la contiene y se espera hasta que el valor medido se estabilice. Este instrumento puede observarse en la Fotografía II.20.



Fotografía II.20. pHmetro

### **II.7.8. Cromatógrafo de gases**

Aquí vamos a distinguir dos tipos: el cromatógrafo empleado para realizar el análisis de los gases de salida del sistema de condensación y el usado para ver los diferentes compuestos de la fase orgánica una vez extraída con un disolvente apolar (hexano o pentano) [89], [90].

#### **II.7.8.1. Cromatógrafo para los gases de salida**

Para realizar el análisis de los gases de salida de los sistemas de condensación se ha utilizado un microcromatógrafo 3000A de la marca Agilent. Este equipo integra dos canales de análisis independientes, teniendo un inyector común y columnas capilares en paralelo (una tipo Plot U y la otra tipo tamiz molecular), además de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Los gases portadores son: helio para el canal con columna Plot U (C-A), y argón para la columna de tamiz molecular (C-B) (gases de gran pureza).

El control de la temperatura, la presión y el flujo de análisis es electrónico, sin necesidad de intervención externa del operador entre análisis consecutivos. A continuación se muestran los valores de operación de las columnas en el método denominado “cocacork” que ha sido utilizado para analizar los gases. El objetivo es lograr una buena resolución del cromatograma, consiguiendo que cada pico quede adecuadamente separado del resto, pudiendo así cuantificar correctamente cada gas.

- Temperatura de los inyectores: 100 °C
- Tiempo de inyección: 100 ms
- Presión en la columna: 30 (C-A) y 25 (C-B) psi
- Temperatura de la columna: 60 °C (C-A) y 75 °C (C-B).
- Tiempo de análisis: 180 segundos
- Tiempo de retrolimpieza: 10 s (C-A) 15 segundos (C-B)

Este análisis proporciona el porcentaje volumétrico en la corriente de gas de los gases analizados ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$  y  $H_2S$ ). En el informe de resultados que proporciona el programa informático del Micro-GC aparecen tabulados los datos numéricos de interés por componentes, como el tiempo de retención o el % en volumen del compuesto en cuestión, junto al correspondiente cromatograma.



Fotografía II.21. Cromatógrafo de gases

### **II.7.8.2. Cromatógrafo para la composición química del líquido**

Se ha utilizado un equipo cromatógráfico, marca *Agilent*, modelo *6890 GC System* y dos detectores diferentes acoplados al cromatógrafo de gases. Dicho cromatógrafo se muestra en la Fotografía 22:

Los detectores disponibles fueron:

- I) detector FID (detector de ionización en llama)
- III) detector GC/MS (detector selectivo de masas)



Fotografía II.22. Cromatógrafo de gases

- **Injector**

La inyección de la muestra se ha realizado en todos los casos, de manera automática, por lo que se favorece la reproducibilidad de la misma en los distintos análisis realizados. El volumen inyectado fue de 1  $\mu$ L.

La torre de inyección, 7683 B Series, está instalada sobre un puerto de inyección, con una bandeja con 8 viales de 2 ml para la colocación de las muestras y 4 posiciones para los viales con solvente y de desecho. Dicha torre se muestra en la Fotografía 23.



Fotografía II.23. Torre de inyección automática

- **Columna**

La columna capilar existente, tanto en el GC-MS como en el GC-FID, se denomina Db-17 (fénilmethylpolisiloxano) y es del modelo Agilent... Las dimensiones de la temperatura de 320/340 °C columna de polaridad media y muy bajo sangrado, ideal para GC.

Las características específicas de esta columna [90].se detallan a continuación:

1. Amplio rango de aplicaciones
2. Límites de temperatura: de -60 hasta 320/34 °C
3. No polar
4. Enlazada y entrecruzada
5. Se produce poco sangrado
6. Lavable con disolvente
7. MSExcelente comportamiento inerte frente a compuestos activos-
8. Integridad mejorada de los espectros de masas
9. Mejorada de los espectros de masas Ligadas y entrecruzadas.
10. Lavable con disolvente.

La columna se halla en el interior de un horno cuya temperatura se regula por un controlador. Para el método cromatográfico utilizado es necesario usar rampas de temperatura, ya que la temperatura influye en el grado de separación de los diferentes analitos.

- **Gases empleados**

En cromatografía existen dos tipos de gases: gas *carrier* o portador y gas de apoyo. La función principal del gas *carrier* es transportar la muestra a través de la columna. Este gas ha de ser puro e inerte, ya que la fase móvil no debe interaccionar químicamente con la muestra.

La selección de este gas depende fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases más utilizados son N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He o Ar. En nuestro caso el gas portador usado fue el Helio. La medida y control del flujo del gas *carrier* es esencial para lograr una buena eficiencia de separación de la columna y para el análisis cualitativo de las mezclas. El flujo utilizado fue de 1 mL/min.

Los gases de apoyo dependen del tipo de detector utilizado y de sus aplicaciones. Suelen ser gases que tienen la finalidad de producir la combustión, de refrigerar o de oxidar. En nuestro caso, el hidrógeno y el aire sintético han servido para realizar la combustión necesaria en el detector FID, el nitrógeno estabiliza la llama y el helio que, aparte de ser el gas portador, actúa en la presurización y protección del cromatógrafo.

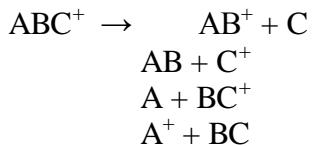
- **Detectores**

Dos tipos de detectores cromatográficos han sido utilizados: el espectrofotómetro de masas y el detector de ionización de llama. Su funcionamiento básico se explica a continuación.

### 1. Espectrofotómetro de masas

Es un equipo que permite separar, identificar y cuantificar los fragmentos en que se divide una sustancia al ser bombardeada por un haz de electrones. En este caso, el modelo usado fue el *Detector Selectivo de Masas 5975 C*.

La muestra, de nombre genérico ABC, choca con un electrón excitado e<sup>-</sup> y se producen un ión molecular excitado ABC<sup>+</sup> y 2 dos electrones. Este ión molecular excitado se fragmenta de una forma característica según su estructura:



Pudiéndose producir también reagrupamientos como ABCC<sup>+</sup>, AABC<sup>+</sup>,...

Para obtener unos datos reproducibles y fiables, es fundamental conseguir el mínimo reagrupamiento de los diferentes fragmentos de una sustancia. Debido a esto, es aquí donde se fundamenta la importancia de mantener un alto vacío en todo el espacio que han de recorrer los fragmentos.

En general, se puede decir que, primero sale el electrón que tenga menor potencial de ionización, rompiéndose los enlaces más débiles. El espectro de masas que se obtiene es una representación gráfica, en forma de diagramas de barras, donde el eje de abscisas representa la masa y el eje de ordenadas, la abundancia relativa. En la Figura II.9 se muestra un ejemplo de espectro dado por el detector para una sustancia presente en todas las muestras (3-metilpiridina).

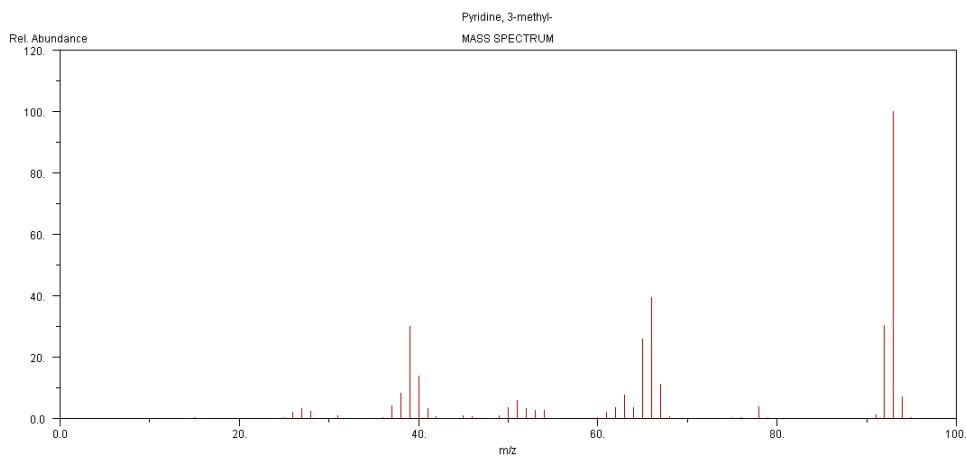


Figura II.9. Espectro de masas del compuesto 3-metilpiridina

## 2. Detector de ionización de llama (FID)

Este detector es el más utilizado porque es casi universal para los compuestos orgánicos, es bastante sensible y tiene un buen comportamiento. Los gases que efluyen de la columna son introducidos en una llama formada por hidrógeno y aire, y cuya conductividad eléctrica es permanentemente registrada. Cuando un compuesto de carbono se eluye de la columna, se quema y durante la reacción de combustión se generan electrones y especies cargadas que alteran la conductividad eléctrica de la llama.

- **Programa informático**

Para la identificación de los compuestos se ha utilizado la librería electrónica *NIST MS Search 2.0* junto con el programa informático *MSD ChemStation G1701 EA Versión E.02.00.493*, gracias al cual, se pueden comparar los espectros obtenidos tras el análisis con los existentes en dicha biblioteca.

**ANEXO III**

**PUESTA EN**

**MARCHA**

**REACTOR LECHO**

**FIJO SECUNDARIO**

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

El sistema inicial de pirolisis de lodo en un reactor de lecho fluidizado, pasa por tanto, a ser un sistema de dos reactores (pirolisis en el lecho fluidizado y tratamiento de los gases y vapores procedentes de la pirolisis en el reactor de lecho fijo). La instalación se ha puesto en marcha en los siguientes pasos detallados a continuación.

### **III.1 DISEÑO DEL REACTOR SECUNDARIO**

En el reactor secundario de lecho fijo se ha situado el catalizador (en este caso gamma-alúmina activada). Para su construcción se eligió un tubo de acero AISI 301 de similar diámetro al reactor de lecho fluidizado que se tenía en la planta. Dicho tubo tiene las siguientes dimensiones: diámetro interno (5,4 cm), diámetro externo (6cm) e inicialmente tenía una longitud sobredimensionada que luego se ha acotado para asegurar un buen control de temperatura.

Se ha buscado una sección de tubo similar a la del reactor del lecho fluidizado, para mantener una velocidad de flujo similar. Dicho montaje sería similar a poner el lecho catalítico en el freeboard del reactor. Al ser la alternativa de montar un nuevo reactor más sencilla que modificar el reactor de lecho fluidizado, se ha optado por la fabricación de este lecho secundario. En el futuro se puede plantear como una futura tarea el poder modificar el reactor primario y ubicar el catalizador en la zona del freeboard.

### **III.2 ESTUDIO DEL PERFIL DE TEMPERATURAS**

El estudio de perfiles de temperaturas en un lecho fijo es importante desde el punto de vista. Se ha realizado el estudio de los perfiles de temperatura mediante la implantación de tres resistencias alrededor del reactor de lecho fijo como se puede observar en la Figura III.1. Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

- Temperatura del reactor de lecho fluidizado: 530 °C.
- Caudal de nitrógeno que atraviesa el reactor de lecho fluidizado: 4,4 L/min.
- Presión atmosférica.

En estas pruebas no se ha alimentado lodo EDAR, simplemente se ha procedido a pasar el gas caliente proveniente del lecho primario, simulando unas condiciones parecidas a las que se tendría en un experimento convencional de pirolisis.

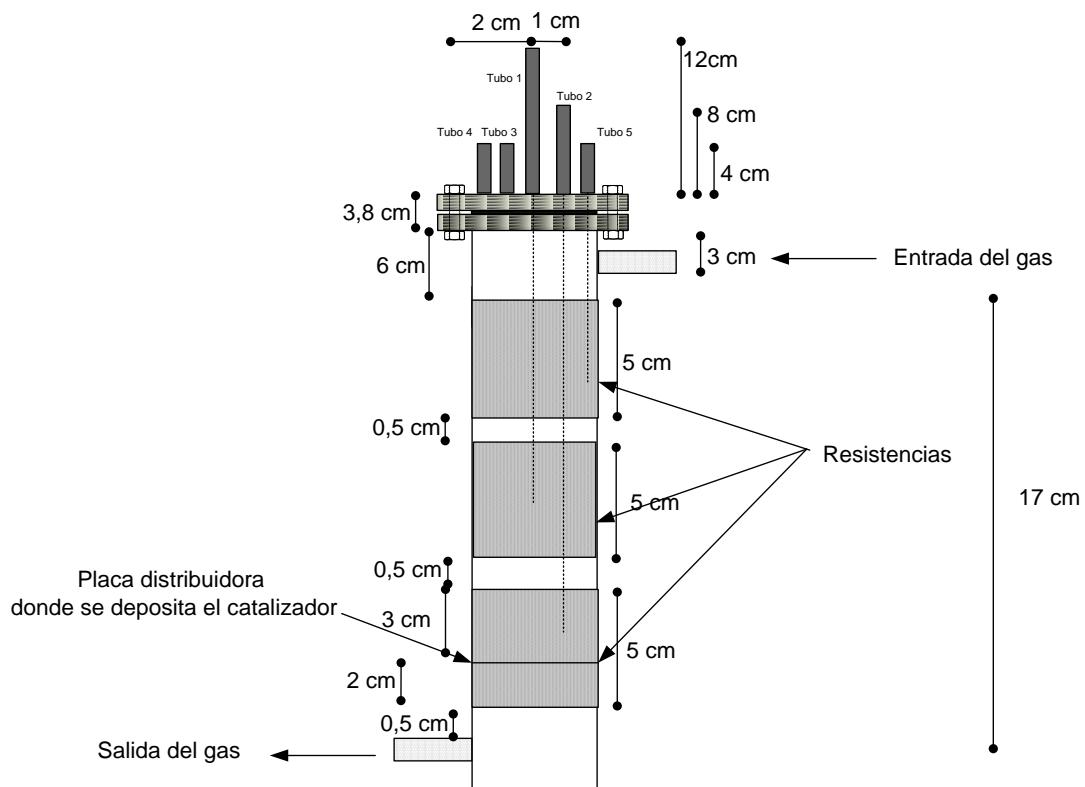
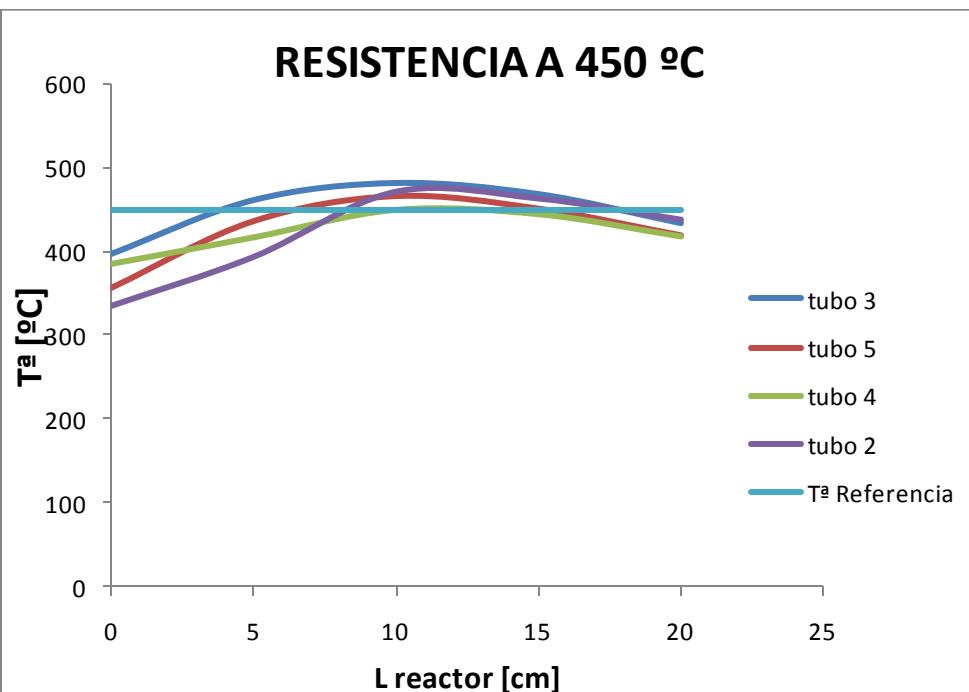
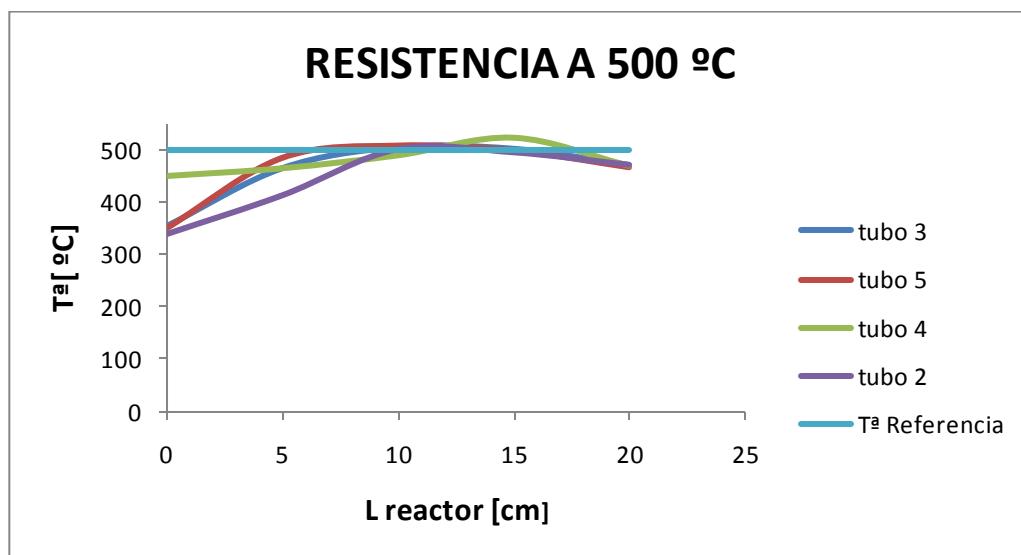


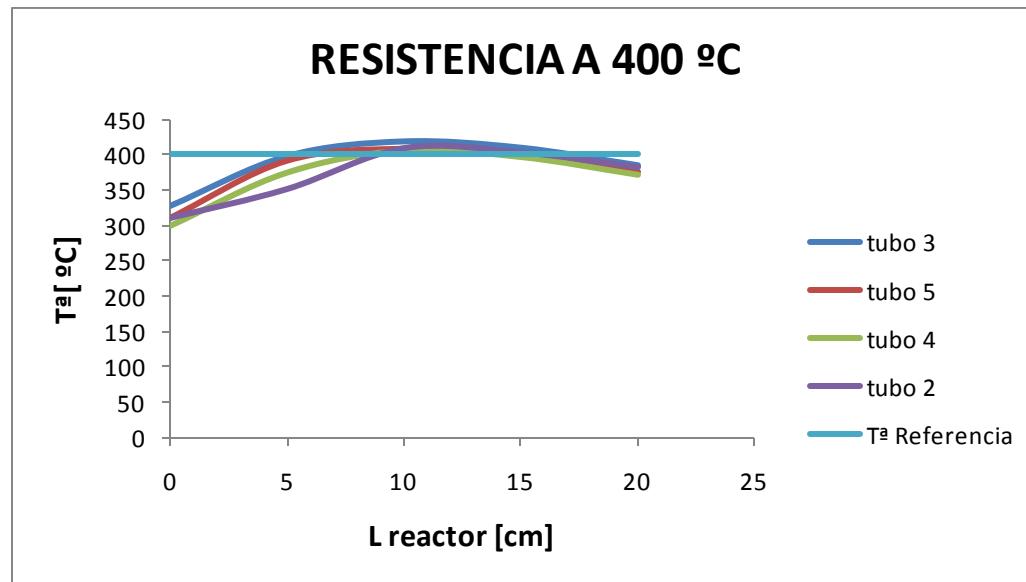
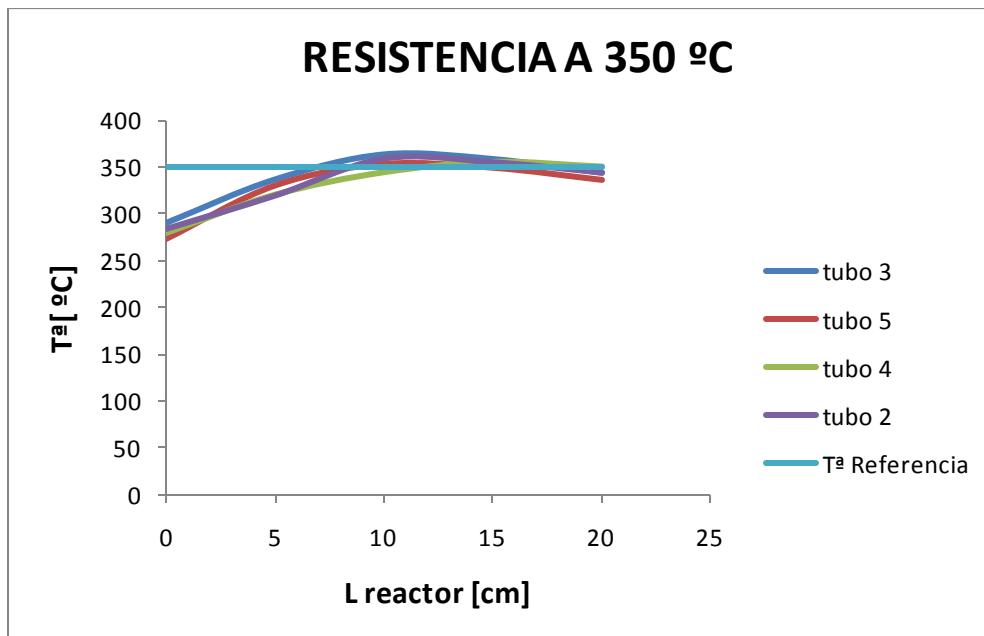
Figura III.1. Reactor de lecho fijo.

Se han usado 5 termopares (dispositivos formados por la unión de dos metales distintos que produce un voltaje (efecto Seebeck), que es función de la diferencia de temperatura entre uno de los extremos denominado "punto caliente" o unión caliente o de medida y el otro denominado "punto frío" o unión fría o de referencia) para la medición de este perfil, de los cuales uno es el denominado *termopar de control* (situado en el tubo 1, en el centro desde el punto radial y longitudinal del tubo) de la temperatura de las resistencias. Esta temperatura se ha variado entre los 350°C y 500 °C dentro del rango en el cual se ha de trabajar (ver Anexo I) tomando los siguientes valores de temperatura en el reactor de lecho fijo: 500, 450, 400 y 350 °C.

Los demás termopares se han introducido en los restantes tubos, obteniendo un perfil longitudinal a lo largo del reactor. Las medidas han sido realizadas en puntos alternos situados 1 cm entre sí, tomando como referencia inicial el punto de entrada del gas. Hay que tener en cuenta que el gas entra al reactor en contracorriente a la placa distribuidora, aspecto mediante el cual se asegura de mantener el lecho fijo empaquetado y sin posibilidades de que fluidice.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras III.2, III.3, III.4, III.5:



Figura III.4. Perfil de  $T^a$  con resistencias a 400 °C.Figura III.5. Perfil de  $T^a$  con resistencias a 350 °C.

Como puede observarse en las Figuras anteriores, el perfil generado alrededor del valor de temperatura a la cual calientan las resistencias es prácticamente constante a lo largo de los primeros 15 cm del reactor (donde están colocadas las resistencias). Con esto se comprueba experimentalmente que no van a existir grandes oscilaciones de temperatura en el reactor de lecho fijo. Para mejorar más si cabe este parámetro, se ha optado controlar de manera más efectiva el calentamiento del reactor secundario colocando un controlador de temperatura para cada resistencia del reactor.

Tras el estudio del perfil de temperaturas y la revisión bibliográfica se decidió colocar la placa distribuidora, donde se pone el catalizador, a unos 15 cm de la entrada del gas generado en el proceso de pirólisis. Las medidas de las temperaturas dentro del reactor pasan a ser controladas por tres termopares (a través de los tubos 1, 2 y 5)

situados a la altura media de cada resistencia. De esta manera, se obtiene un mejor control de temperatura como se ha podido comprobar en todos los experimentos realizados.

### III.3 ESTUDIO DE LA ETAPA DE DIFUSIÓN.

En el reactor secundario se produce una reacción catalítica debido a la presencia de la gamma-alúmina que actúa como catalizador.

El objetivo es buscar un craqueo suave de los compuestos químicos más pesados y condensables de la corriente gaseosa así como una desoxigenación de los mismos para poder aumentar la relación H/C del líquido.

A este respecto hay que anotar que no es objetivo de este proyecto estudiar en profundidad los mecanismos catalíticos que tienen lugar, sino evaluar la posibilidad de mejora del producto líquido obtenido al final del proceso de pirólisis de lodos EDAR.

A continuación se van a mostrar brevemente las etapas que debe sufrir un reactivo A para llegar a la superficie de

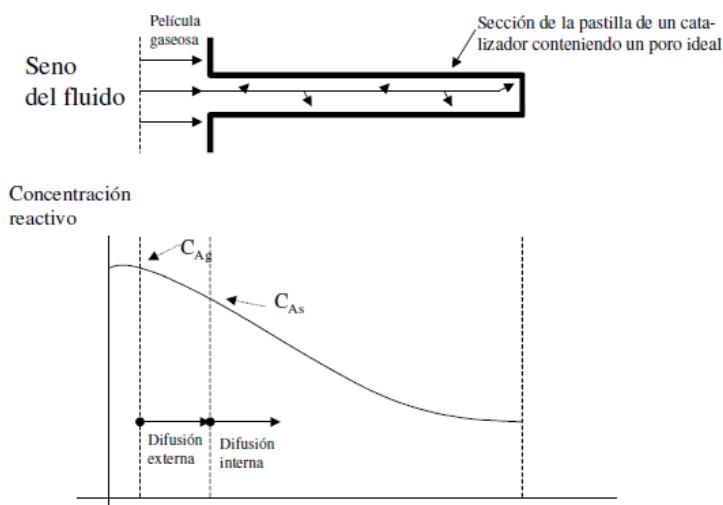


Figura III.6 Etapas de reacción

Las etapas más lentas que las demás, limitan el valor de la velocidad de reacción y se las conoce como controlantes o limitantes.

Las distintas etapas son las siguientes:

1. Difusión externa (o resistencia de la película): difusión de los reactivos hacia la superficie exterior del catalizador.
2. Difusión interna (o resistencia a la difusión en los poros): difusión de los reactivos hacia el interior del catalizador, donde se produce la reacción mayoritariamente.

3. Adsorción química (o física en ciertas ocasiones) en la superficie: durante la unión de las moléculas del reactivo en algún lugar de la superficie del catalizador.
4. Reacción química superficial: reacción en la superficie de la partícula de catalizador.
5. Desorción química en la superficie: durante la separación de las moléculas de producto de la superficie del catalizador.
6. Difusión interna (o resistencia a la difusión en los poros): difusión de los productos hacia el exterior del catalizador.
7. Difusión externa (o resistencia de la película): durante la salida de los productos hacia el seno de la fase gaseosa.
8. Flujo de calor en la propia partícula: aparece fundamentalmente en reacciones rápidas exotérmicas o endotérmicas, y provoca gradientes de temperatura dentro de la partícula.
9. Flujo externo de calor: provoca un gradiente de temperaturas entre la superficie exterior de la partícula y la corriente de fluido exterior. En este caso, el catalizador podría tener temperatura uniforme en todos sus puntos, pero distinta a la temperatura del seno del fluido exterior.

De todas las etapas de la reacción, la de difusión interna es algo especial, puesto que no puede ser etapa controlante, en el sentido de que si es muy lenta la velocidad vendrá dada por la de difusión interna, puesto que la reacción podría producirse en la superficie del sólido. Por ello se dice que la resistencia a la difusión interna está "en paralelo" con las otras resistencias, todas ellas "en serie".

Con estas dos premisas, en primera instancia se puede pensar que lo mejor es que controle la reacción química para favorecer la ruptura de enlaces y la formación de alcanos y alquenos, cadenas alifáticas de alta relación H/C, que es lo que nos interesa para el posterior uso como combustible de la fase orgánica. Por otro lado, el control difusional sería una alternativa para reducir la conversión de ciertos compuestos químicos presentes en la corriente gaseosa, puesto que no se desean conversiones muy elevadas para minimizar el rendimiento a compuestos de menor peso molecular en forma gaseosa y mantener un rendimiento global a líquido en unos parámetros aceptables.

En la fase experimental no se ha tenido en cuenta en control de la difusión interna ya que al tener un diámetro de partícula muy pequeño (~0.25 mm) es despreciable [78]. Por lo tanto, el posible control difusional vendrá dado por la difusión externa.

Teóricamente, cuanto mayor sea la velocidad del gas que atraviesa el lecho fijo, mayor es el efecto de la reacción química, y viceversa, cuanto más lenta sea la velocidad de este gas, más tiempo para difundir y mayor control de la difusión. Lo que se pretende es variar la velocidad del gas. Puesto que esto no es posible experimentalmente ya que no es posible poner un medidor volumétrico a la salida del filtro en caliente debido a la mezcla de gases a alta temperatura provenientes. Teniendo en cuenta la definición de caudal:

$$Q_{\text{atraviesa el reactor}} = \text{velocidad}_{\text{gas}} * \text{sección de paso} \quad (\text{Ec. III.1})$$

Y sabiendo que el caudal de mantiene constante (son experimentos realizados en las mismas condiciones de temperatura, flujo de gas inerte y de caudal de sólido alimentado), para poder aumentar esta velocidad debemos **realizar una reducción del área de paso**. Para este fin se ha optado por la introducción de un volumen muerto en el reactor de lecho fijo, de esta manera se reduce el área de paso aumentando así la velocidad del gas (por la propia definición de caudal). Este volumen muerto consiste en un cilindro de acero de 2,5 cm de diámetro y 14 cm de longitud, quedando el cilindro apoyado sobre la placa porosa y a 1 cm por debajo de la entrada del gas.

Calculando los volúmenes,

$$\text{Volumen muerto} = \pi * (R_{\text{cilindro}})^2 * h_{\text{cilindro}} = \pi * (1,25)^2 * 14 = 68,72 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen "ocupado por el lecho"} = \pi * (R_{\text{reactor}})^2 * h_{\text{lecho}} = \pi * (2,7)^2 * 14 = 320,63 \text{ cm}^3$$

Esto conlleva por tanto una reducción del volumen (y por tanto del área) de aproximadamente un 20%.

Los resultados de estos experimentos así como a las conclusiones a las que se llegan, se pueden ver en el Anexo V.5.

ANEXO IV

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL Y

PLANIFICACIÓN

En este anexo se van a mostrar los distintos pasos seguidos para la realización de los experimentos, la planificación de los mismos y los tipos de variables respuesta que se van a estudiar a posteriori.

#### **IV.1. Preparación de los sólidos.**

En el presente proyecto, se han utilizado fundamentalmente dos tipos de sólidos: el lodo y la arena utilizada como diluyente.

- Lodo: el lodo de la EDAR de Madrid-Sur utilizado como materia prima está disponible inicialmente con un granulo de unos 2 ó 3 milímetros. El lodo es molido en un molino de bolas y posteriormente tamizado durante un intervalo entre 8 y 10 minutos mediante unos tamices con luz de malla comprendida entre 250-500  $\mu\text{m}$ . Este tamaño es el satisfactorio para permitir una buena fluidización, y ha sido usado en todos los experimentos realizados dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT).
- Arena: la arena se usa como agente diluyente inerte mezclada con la alúmina en el reactor secundario (ver Anexo II.2) y debe poseer un diámetro de partícula muy similar a la misma para obtener una mezcla lo más homogénea posible. Este sólido inerte cumple con estas premisas.

#### **IV.2. Preparación del catalizador.**

Tras el estudio bibliográfico (Anexo I.3.4) se ha optado por usar gamma-alúmina (ver Anexo II.3) como catalizador de los vapores orgánicos generados en el proceso de pirólisis. Según bibliografía, la alúmina necesita ser calcinada previamente a 600 °C para su utilización [91]. La gamma-alúmina al calentarse se deshidrata quedando vacantes aniónicas, en su superficie, responsables de su actividad catalítica. Para ello se ha utilizado la mufla disponible a 600 °C, durante unas tres horas. Como se observa en la Fotografía IV.1, la apariencia del catalizador antes y después del experimento es totalmente diferente, ya que tras el experimento el coque generado en el proceso se ha depositado sobre el catalizador (fotografía de la derecha).



Fotografía IV.1 Apariencia del catalizador antes y después del experimento.

#### **IV.3. Procedimiento seguido en la instalación experimental.**

A continuación se van a detallar los pasos seguidos por orden de ejecución en cada uno de los experimentos realizados en la instalación de los dos reactores:

1. Preparación del lodo a alimentar y del catalizador tal y como se ha expuesto en los apartados IV.1 y IV.2.

2. Pesada del lodo a alimentar, del catalizador y la arena (ésta última sólo en el caso de experimentos donde el catalizador este diluido)
3. Acondicionamiento de piezas roscadas con productos anti-gripaje de alta temperatura.
4. Montaje del reactor de lecho fluidizado:
  - ✓ Introducción de aproximadamente 40 g de char, el cual actuará como lecho, de otro experimento realizado a la misma temperatura que el experimento a realizar.
  - ✓ Pesada de las piezas que lo conforman (ciclón y pote central).
  - ✓ Montaje de dichas piezas.
  - ✓ Cierre de las bridas.
5. Pesada y montaje del filtro en caliente.
6. Montaje del reactor secundario de lecho fijo:
  - ✓ Introducción de un trozo de lana de vidrio en forma circular para evitar la pérdida de catalizador a través de la placa porosa.
  - ✓ Introducción del catalizador, pesado previamente (junto con la arena si se trata de un experimento con dilución).
  - ✓ Recubrimiento del catalizador con trozo de lana de vidrio circular para homogeneizar el paso del gas y así evitar la formación de canales preferenciales de éste.
  - ✓ Colocación y rosca de la tapa del reactor donde se encuentran situados los termopares que controlan la temperatura del interior del lecho.
7. Unión del reactor secundario al filtro en caliente mediante uniones específicas diseñadas para este fin.
8. Engrasado, pesada y montaje del vidrio del sistema de condensación.
9. Calibración de la tolva de alimentación hasta obtener aproximadamente 6 g lodo/min.
10. Cierre y acoplamiento de la tolva de alimentación al reactor de lecho fluidizado.
11. Encendido del N<sub>2</sub> (gas inerte) que atraviesa el sistema (4,4 LN/min) y comprobación de fugas en todo el sistema experimental. Búsqueda y erradicación de las mismas si se dieran.
12. Cubrimiento con lana de vidrio de la parte externa del reactor secundario, filtro en caliente y algunas conducciones del lecho primario que sean susceptibles de fugar calor.

13. Conexión de cada uno de los termopares a su respectivo controlador de temperatura.
14. Conexión de todos los medidores y controladores de temperatura implicados.
15. Preparación del sistema de análisis de gases (un microGC a la salida del filtro de algodón).
16. Encendido del aire comprimido para refrigerar la parte por donde entra la alimentación en el reactor de lecho fluidizado.
17. Encendido de todos los controladores de temperatura así como del horno y las resistencias implicadas:
  - ✓ Reactor primario de lecho fluidizado:  $T^a = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$  ó  $550 \text{ } ^\circ\text{C}$  dependiendo de las condiciones.
  - ✓ Reactor secundario de lecho fijo:  $T^a = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$  ó  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  dependiendo de las condiciones.
  - ✓  $T^a$  resistencia del filtro en caliente:  $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ .
18. Inicio del experimento: Una vez se alcanzan las temperaturas deseadas en ambos lechos, se activa simultáneamente el tornillo sinfín de la alimentación de la tolva, la lista de análisis cromatográficos del microGC, el precipitador electrostático y el cronómetro.
19. Seguimiento del experimento: Toma de datos del volumen de gas, de las temperaturas de ambos reactores, de la temperatura del free-board y de la posible sobrepresión durante los 120 minutos de duración del experimento.
  - Comprobación continua de las condiciones de operación:
    - Temperatura de los controladores
    - Flujo de gases
    - Sobrepresión
  - Control y reposición del hielo del sistema de condensación.
20. Final del experimento: Tras el experimento se para simultáneamente la tolva de alimentación y la lista de análisis del microGC. Se mantiene así mismo un caudal mínimo de  $\text{N}_2$  para limpiar el resto de gases que aun puedan quedar.
21. Etapa post-experimental 1: Limpieza del sistema de condensación.
  - ✓ Pesada de ambos condensadores con los balones y las pinzas.
  - ✓ Pesada del precipitador electrostático con su balón.

- ✓ Pesada del filtro de algodón.
- ✓ Vertido del contenido de los balones (líquido de pirolisis) en un bote de vidrio debidamente etiquetado y posterior almacenamiento en la nevera.
- ✓ Limpieza del vidrio.

22. Etapa post-experimental 2 (tras enfriamiento del sistema): Desmontaje y recogida del sólido generado.

- ✓ Desmontaje del filtro en caliente, bridas atornilladas, reactor secundario, ciclón, depósito central de char, desacoplamiento de la tolva de alimentación.
- ✓ Pesada del filtro, ciclón y pote central.
- ✓ Vaciado del reactor de lecho fluidizado y del reactor secundario.
- ✓ Pesada de su contenido. Etiquetado y almacenamiento.

23. Etapa post-experimental 3: Combustión del coque depositado sobre el catalizador (previamente pesado) mediante calentamiento de la alúmina a 550 °C en la mufla y posterior pesada. La diferencia será la cantidad de coque depositado.

24. Etapa post-experimental 4: Análisis e interpretación de los datos obtenidos experimentalmente.

- ✓ Análisis del líquido de pirolisis (PCS, contenido en agua, viscosidad, densidad, pH, solubilidad, contenido en amoníaco, homogeneidad, reparto de las fases, y estudio de la composición química).
- ✓ Análisis de los gases obtenidos durante el experimento.

#### IV.4. Condiciones de operación.

A continuación se detallan las condiciones de operación del lecho fluidizado fijadas de acuerdo a investigaciones previas del Grupo de Procesos Termoquímicos.

- Caudal de nitrógeno: ( $Q_{N_2}$ ,  $dm^3$  (c.n.)/min). El nitrógeno desempeña tres funciones: Es el agente encargado de fluidizar el lecho del reactor, ayuda a hacer circular el sólido hasta el lecho y sirve para regular el tiempo de residencia del gas en el interior del reactor. Según estudios previos, se consiguen las condiciones de fluidización y el tiempo de residencia del gas deseado cuando se utiliza un caudal de nitrógeno de  $4,4\ dm^3$  (c.n.)/min.
- Caudal de sólido alimentado: De forma similar a lo sucedido con la relación entre caudal de nitrógeno y tiempo de residencia del gas, con la variación del caudal de sólido se consigue modificar el tiempo de residencia del mismo en el lecho de reacción. Se alimenta lodo puro. Teniendo en cuenta las características operacionales de la planta y la búsqueda de una mayor producción de líquido se ha elegido un valor de  $6,0\ g/min$ .

A parte de las anteriores, también se van a usar las siguientes:

- Temperatura del lecho pirolítico: ( $T_p$ ,  $^{\circ}C$ ). Es la temperatura a la cual tiene lugar la reacción. Este parámetro se estudiará para temperaturas entre  $450$  y  $550\ ^{\circ}C$ , las cuales han sido fijadas en experimentos anteriores realizados por el Grupo de Procesos Termoquímicos [21].
- Temperatura del lecho catalítico: ( $T_c$ ,  $^{\circ}C$ ). Es la temperatura a la cual tiene lugar la reacción catalítica. Este parámetro se va a estudiar en el rango de  $400$  a  $500\ ^{\circ}C$  [3]. La temperatura en dicho lecho, será controlada por tres termopares situados a lo largo del reactor situados a la altura media de cada resistencia para asegurarse un buen control de la temperatura en el lecho.
- Cantidad de catalizador: Relacionado con la altura de lecho y el WHSV (relación entre caudal de alimentación y cantidad de catalizador empleado,  $h^{-1}$ ). Teniendo en cuenta las dimensiones del reactor se ha escogido una determinada masa de catalizador para trabajar con un lecho entre  $5$  y  $10\ cm$ , debido al dimensionado del reactor y para evitar posibles problemas operacionales ocasionados por sobrepresión durante los experimentos.

## IV.5. Planificación experimental.

Se ha decidido realizar una serie de experimentos basados fundamentalmente en la cantidad de catalizador usado en el lecho fijo que es relación directa de la altura del lecho, y variando las temperaturas del lecho primario fluidizado donde ocurre la pirólisis (Tp) y del lecho fijo secundario catalítico (Tc) entre valores extremos (véase apartado IV.4).

El cálculo para hallar la altura de lecho correspondiente a cada cantidad de catalizador se realiza de la siguiente manera:

➤ Masa catalizador = 97,325 g

Sabiendo la densidad del lecho y la masa de catalizador, calculamos el volumen que ocuparía dentro del reactor

$$V = \frac{m_{\text{catalizador}}}{\rho_{\text{lecho}}} = \frac{97,325 \text{ g}}{0,85 \text{ g/mL}} = 114,5 \text{ mL} = 114,5 \text{ cm}^3$$

Conociendo el área de paso del reactor que es de 22,9 cm<sup>2</sup>, la altura de lecho será:

$$H_{\text{lecho}} = \frac{114,5 \text{ cm}^3}{22,9 \text{ cm}^2} = 5 \text{ cm}$$

➤ Masa catalizador = 194,65 g

Siguiendo el mismo procedimiento anterior se llega a una H<sub>lecho</sub> = 10 cm

Como puede observarse, al doblar la cantidad de masa del catalizador, puesto que la sección del reactor y la densidad del lecho es constante, la altura también se duplica, son directamente proporcionales.

➤ Masa catalizador = 253,05 g

De la misma forma se llega a una H<sub>lecho</sub> = 13 cm (se corresponde con la máxima altura a la que podría operarse en el reactor ya que la entrada del gas estaría sólo a 1 cm por encima de este punto)

Cuando tengamos el catalizador diluido con el material inerte, en todos los casos se ha usado una altura de lecho total de 10 cm. Por tanto, usando la cantidad correspondiente de catalizador a 5 cm de lecho, los 5 cm restantes corresponden a la arena, siendo la cantidad necesaria:

$$H_{\text{lecho}} = \frac{V_{\text{lecho}}}{A_{\text{reactor}}} = 5 \text{ cm} \rightarrow V_{\text{lecho}} = H_{\text{lecho}} * A_{\text{reactor}} = 5 \text{ cm} * 22,9 \text{ cm}^2 = 114,5 \text{ cm}^3$$

Por tanto, la masa de arena necesaria será (1 mL = 1 cm<sup>3</sup>):

$$M_{\text{arena}} = V_{\text{lecho}} * \rho_{\text{arena}} = 114,5 \text{ cm}^3 * 1,43 \text{ g/cm}^3 = 163,735 \text{ g de arena}$$

Se ha decidido realizar experimentos en los que se utiliza el catalizador diluido con arena para mejorar la transferencia de calor en el reactor y así evitar la formación de puntos calientes en el mismo. También se comprobará el posible efecto que tenga esta dilución sobre las propiedades del líquido de pirólisis.

Además, también fue realizado un experimento previo a temperaturas intermedias ( $T_p = 500^\circ\text{C}$  y  $T_c = 450^\circ\text{C}$ ), otro experimento introduciendo un volumen muerto en el reactor de lecho fijo para estudiar el posible control difusional (ver Anexo III) y dos réplicas aleatorias de dos experimentos realizados para calcular estadísticamente el error experimental. Los experimentos tuvieron una duración aproximada de 120 minutos.

Esta relación de experimentos se puede ver de forma esquemática en la Figura IV.1:

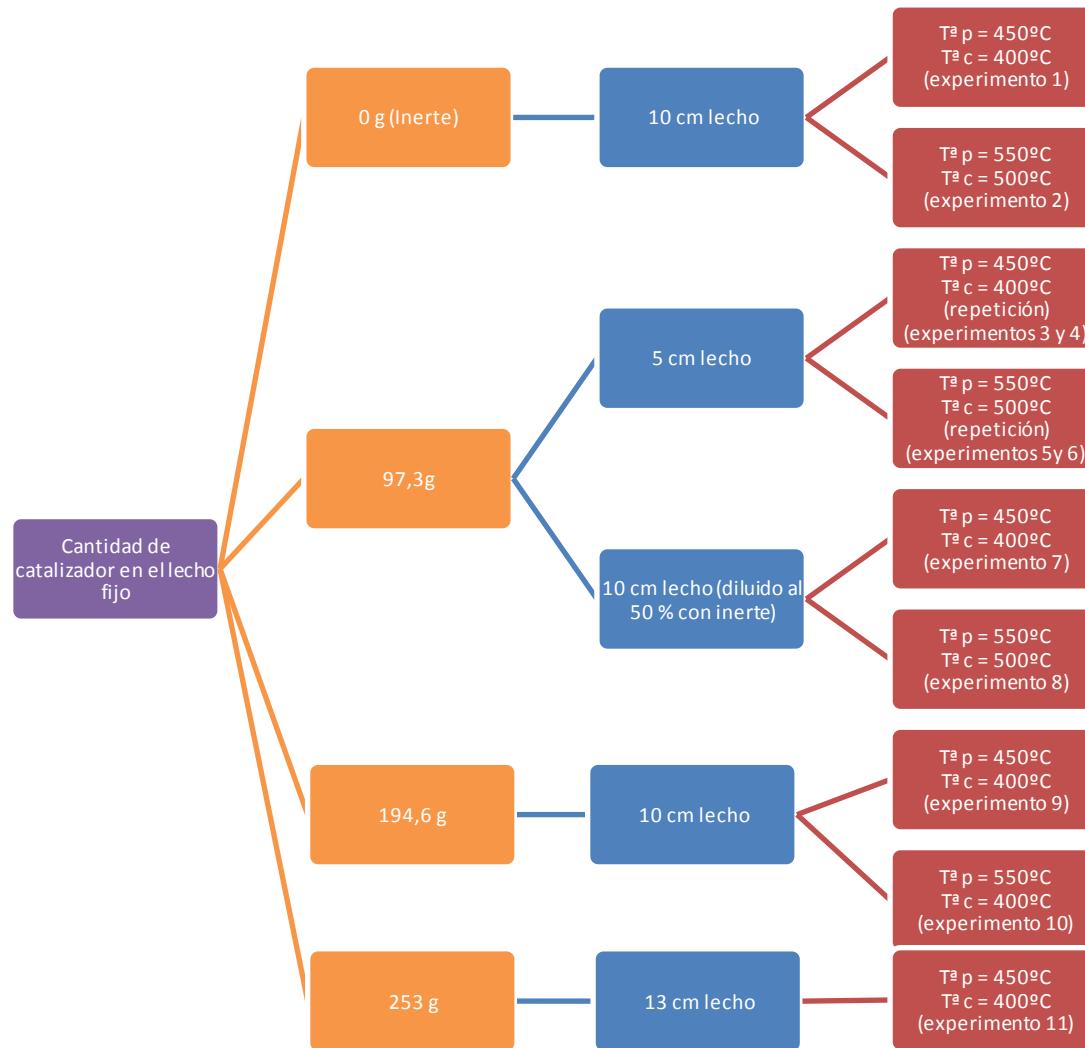


Figura IV.1 Representación esquemática de los experimentos realizados.

## IV.6. Variables respuesta objeto de estudio.

A continuación se detallan las variables respuesta a estudiar, de todas las posibles fracciones del producto que se obtienen en la pirólisis de lodos EDAR.

En lo referente a la **fracción sólida** las variables respuesta a estudiar se citan en la tabla IV.1:

Tabla IV.1. Variables respuesta del producto sólido de la pirólisis (char)

Fracción de producto	Variable respuesta	Método	Unidades
SÓLIDO	Rendimiento a fracción sólida o <i>char</i>	Por pesada	%
	Poder calorífico (Relación PC-conversión)	Bomba calorimétrica	kJ/kg

Los resultados del estudio de estas variables han de ser similares a los obtenidos en investigaciones previas donde sólo utilizaban el lecho fluidizado. Su estudio se ha realizado para comprobar que el proceso de pirólisis en el lecho fluidizado se ha realizado adecuadamente, y corroborar que la composición del líquido se ha visto influenciada por las reacciones catalíticas que se producen en el lecho secundario.

En la **fracción líquida**, se analizan las “propiedades generales” que se muestran en la tabla IV.2:

Tabla IV.2. Variables respuesta generales del líquido

Fracción de producto	Variable respuesta	Método	Unidades
LÍQUIDO y propiedades “generales” de las fases necesarias para establecer el rendimiento mísico a cada fase <i>i</i> , el rendimiento a agua de la reacción y el contenido en agua del líquido	Rendimiento a líquido	Por pesada	%
	Homogeneidad	Centrífuga	-
	%volumétrico fase <i>i</i>	Observación visual	-
	Densidad fase orgánica ligera	Si no hay muestra suficiente con microjeringa, sino con densímetro	kg/m <sup>3</sup>
	Densidad fase orgánica pesada	Densímetro	kg/dm <sup>3</sup>
	Densidad de fase acuosa	Densímetro	kg/dm <sup>3</sup>
	Rendimiento a fase <i>i</i>	% volumétrico fase <i>i</i> * densidad fase <i>i</i> /masa lodo *100	%
	Contenido en agua de las fases	Karl-Fisher	%
	Contenido en agua del líquido	CALíquido = $(\sum(\text{rendimiento fase } i * \text{CA fase } i)) / \text{Rendimiento a líquido}$	%

Por otro lado, existen variables respuesta específicas de cada fase del líquido que hacen referencia a los objetivos de este estudio en cuanto a la mejora de sus propiedades que son importantes de cara a posibles aplicaciones, las cuales se presentan en la tabla IV.3.

Tabla IV.3. Variables respuesta específicas del líquido

Fracción de producto	Variable respuesta específica	Método	Unidades
Fase orgánica ligera y fase orgánica pesada	Poder calorífico	Bomba calorimétrica	kJ/kg
	Ánálisis elemental	Analizador Carbo-Erba	%
	Composición química	GC/MS-GC/FID	-
	Composición química	Fraccionamiento con disolventes.	% soluble
	pH	Extracción con agua y determinación en el agua – pHmetro (fase acuosa)	-
	Viscosidad dinámica	Viscosímetro (fase orgánica)	mPa*s/cSt
	Estabilidad del PCS	Medición del PCS de la fase orgánica tras un periodo de almacenamiento	kJ/kg

Para la **fracción gaseosa** se estudian las variables respuesta mostradas en la tabla IV.4.

Tabla IV.4. Variables respuesta de la fracción gaseosa

Fracción de producto	Variable respuesta	Método	Unidades
GAS	Rendimiento a fracción gaseosa	Por diferencia o por la composición con el cromatógrafo	%
	Composición del gas	Composición con el cromatógrafo% CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S	%
	PCI del gas	Fórmula matemática	kcal/m <sup>3</sup> N
	Estabilidad del proceso catalítico	Composición con el cromatógrafo	-

En coque generado depositado sobre el catalizador, es otra de las variables respuesta estudiadas mediante una prueba sencilla al catalizador tras el experimento. La

gamma-alúmina se introduce en la mufla previamente pesada a 550 °C durante unas horas. De este modo se podrá calcular la pérdida de peso y calcular la cantidad de coque depositado.

Además, durante el desarrollo del experimento se controlará en continuo la actividad del catalizador mediante el análisis de los cromatogramas obtenidos en el microGC. Si en algún momento, se observa una disminución en la actividad del catalizador relacionada con la composición del gas, es decir, si la composición de los gases a la salida deja de ser constante en el tiempo, se parará el experimento para no diluir el efecto del catalizador en el producto líquido y se apuntará el tiempo en el que ha comenzado la desactivación.

Por último, se calcularán los WHSV experimentales de cada uno de los experimentos realizados conociendo el flujo de gas que entra al reactor y la cantidad de catalizador en el lecho. A este respecto hay que matizar que los WHSV no pueden ser fijados de antemano, ya que no se puede controlar de una manera directa el flujo de gas que entra al reactor de lecho fijo. Por ello, una vez terminado el experimento, se realiza un balance de materia al reactor de lecho fluidizado y se calcula el flujo de gases que entra. En el apartado IV.8.12 de este Anexo se detalla este cálculo. Por ello, aunque el WHSV no sea una variable de operación como puede ocurrir en algunas referencias [3], se comprobará si los WHSV hallados experimentalmente están en el rango de otros autores.

## IV.7. Determinación de las variables respuesta.

### IV.7.1 Homogeneidad

En la pirólisis de los lodos EDAR, el producto líquido que se obtiene no es un líquido homogéneo sino que se produce en él una separación de fases de forma inmediata. Usando el catalizador sólo se producen dos fases en lugar de las tres que se producían hasta ahora. De todas maneras, el líquido se centrifuga para favorecer la separación de las fases.

Para ello se vierte el contenido del bote de vidrio donde se ha recogido el líquido de los balones en dos de los tubos de la centrifuga (véase Anexo II). Los otros dos (son un total de cuatro ya que la centrifuga permite realizar cuatro muestras a la vez) se llenan con agua destilada de modo que los pesos de los tubos enfrentados, deben de ser similares para que el rotor de la centrifuga esté equilibrado. Una vez se tienen los 4 tubos listos se meten en sus cápsulas de metal correspondientes y se introducen en la centrifuga a 4500 rpm durante 30 min. La imagen del líquido tras centrifugarse se muestra en la Fotografía IV.2 donde se puede observar las dos fases bien diferenciadas: la fase orgánica en la parte superior y la fase acuosa en la parte inferior



Fotografía IV.2. Fases observadas tras la centrifugación

Las fases observadas tras la centrifugación del líquido se separan físicamente mediante pipetas Pasteur para continuar con el análisis de cada una de ellas por separado.

#### **IV.7.2 Contenido en agua**

Para la determinación del contenido en agua de cada una de las fases del líquido se ha usado el valorador Karl-Fischer (KF) (véase Anexo II). Para ello es necesaria la adición de una cantidad de muestra que se controla por diferencia de pesada de la jeringa antes y después de la adición. Este dato se introduce en el equipo para que realice el cálculo. Mientras en el medio de reacción haya agua, el reactivo KF es añadido con la bomba dosificadora. El punto final de la titulación se alcanza cuando en el medio de reacción ya no queda agua, a partir de este momento ya no se añade más reactivo KF. El electrodo doble de Pt permite seguir la evolución de la titulación a través de la medida de potencial cuando la deriva en la señal rebasa el umbral establecido.

En el caso de la medida de la fase orgánica, el dato de contenido en agua es directamente el proporcionado por el aparato, mientras que el de la fase acuosa al poseer un contenido acuoso bastante elevado se decide diluir la muestra en acetona para que la deriva sea menor. De este modo, se calcula el porcentaje de dilución de la muestra siendo el contenido real de agua de la muestra el porcentaje dado por el aparato entre el porcentaje de la dilución por cien (en porcentaje). Esta serie de cálculos se muestran en la ecuación 1:

$$\% \text{ real agua (fase acuosa)} = \frac{\% \text{ dado por el KF}}{\frac{\text{g. fase acuosa}}{\text{g. fase acuosa} + \text{g. acetona}} * 100} * 100 \text{ (Ec.IV.1)}$$

El análisis del contenido en agua de cada muestra debe repetirse varias veces para asegurarse repetitividad y precisión en la medida.

#### **IV.7.3 Poder Calorífico Superior (PCS).**

Para conocer el PCS tanto de la fase orgánica del líquido como del char generado en el experimento se utiliza la bomba calorimétrica (véase Anexo II.). El equipo proporciona el PCS ya que las condiciones de trabajo de presión y temperatura hacen que el agua de los gases de combustión pase a estado líquido.

La muestra de líquido se pesa en un crisol y se coloca en el recipiente de descomposición. Para el posterior encendido de la muestra se sumerge en ella un hilo de algodón atado al alambre de encendido. El recipiente de descomposición se cierra bien y se encaja en la cabeza de llenado de oxígeno de la tapa de la célula de medición. Cuando dicha tapa se cierra, el recipiente de descomposición se sumerge en el calderín interior, donde se mide el incremento de temperatura de una masa de agua producida gracias al calor liberado en la combustión de la muestra.

#### **IV.7.4 Densidad**

Para su medición se utiliza el densímetro (véase Anexo II) existente en el laboratorio. Se introduce el tubo de muestra del densímetro en el líquido y se carga la celda de medida de manera que no queden burbujas de aire que puedan falsear el resultado. El valor de la densidad aparece en la pantalla y viene expresado en g/cm<sup>3</sup>. Además del valor de la densidad también aparece la temperatura a la cual se realiza la medición. Por un factor de corrección  $\alpha$  y dos datos de densidad a distintas temperaturas se puede calcular una única densidad a una temperatura cualquiera.

El factor de corrección nombrado con anterioridad queda reflejado en la ecuación Ec.IV.2:

$$\alpha = \frac{\frac{\rho(T_2)}{\rho(T_1)} - 1}{T_1 - T_2} \quad (\text{Ec.IV.2})$$

Para la fase orgánica, se van a calcular los grados API. La gravedad API, de sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que describe cuán pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Si los grados API son mayores a 10, es más liviano que el agua, y por lo tanto flotaría en ésta. La gravedad API es también usada para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo. Por ejemplo, si una fracción de petróleo flota en otra, significa que es más liviana, y por lo tanto su gravedad API es mayor. Matemáticamente la gravedad API no tiene unidades.

La fórmula usada para obtener los grados API es la siguiente:

$$\text{grados API} = \frac{141,5}{\rho \text{ a } 15,6^\circ\text{C}} - 131,5 \quad (\text{Ec. IV.3})$$

Para la limpieza del densímetro se utilizan distintos disolventes en orden de polaridad según hallamos determinada la densidad de una fase u otra:

- Para la fase orgánica: hexano, diclorometano y finalmente acetona
- Para la fase acuosa: primero agua y luego acetona.

#### **IV.7.5. Viscosidad**

Para medir la viscosidad en el laboratorio del GPT se dispone de un viscosímetro rotacional (véase Anexo II) para determinar la viscosidad dinámica (Pa\*s) de la fase orgánica.

El procedimiento a seguir es el siguiente: una vez que el baño de glicerina se encuentre a la temperatura deseada (en este caso T<sup>a</sup> = 32°C, importante que esa

temperatura sea igual en todas las medidas realizadas a los distintos líquidos de cada experimento) se cuelga el husillo elegido (TR8) en el enganche metálico del equipo y se vierten 8 mL del líquido en el contenedor de la muestra, encajándolo en el cilindro y rodeado de la camisa de circulación de glicerina. Luego se sumerge el husillo en la muestra y se encaja todo el conjunto en la placa de sujeción del equipo. Al encender el viscosímetro, debe introducirse el tipo de husillo utilizado y seleccionarse la velocidad de giro que en este caso son de 100 rpm. Una vez introducidos estos datos comienza la medida de la viscosidad, que será fiable cuando el valor medido sea estable.

La relación entre viscosidad cinemática y viscosidad dinámica es la siguiente:

$$\nu [\text{cSt}] = \frac{\eta [\text{mPa*s}]}{\rho [\frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}]} \quad (\text{Ec.IV.4})$$

#### **IV.7.6. pH**

Sólo se ha medido pH de las fases acuosas. Para ello se ha trabajado con el pHmetro (véase Anexo II.) disponible en el laboratorio. Una vez calibrado el instrumento, se ha introducido el electrodo en el recipiente que contiene la muestra a analizar y se espera hasta que la concentración medida se estabilice.

#### **IV.7.7. Contenido en NH<sub>3</sub>**

También es importante medir el contenido de compuestos nitrogenados en la fase acuosa (en este caso se mide el nitrógeno en forma de amoniaco, no despreciar que pueden caber otros compuestos como aminas primarias, secundarias o terciarias), para su posible uso posterior como por ejemplo, fertilizante.

Para determinar la concentración de NH<sub>3</sub>, se lleva a cabo el método 4500-NH<sub>3</sub> B.E. “Paso previo de destilación” y “Método volumétrico”, de los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, publicados por el *Comité on Standards Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1992)*. El procedimiento a seguir es el siguiente (se ha realizado por duplicado cada muestra para tener una repetición):

1. Se selecciona un volumen de muestra: y se toma una muestra de 10 mL con ayuda de una pipeta y se transfiere a un matraz de 500 mL. Posteriormente se diluye la muestra con agua destilada hasta 500 mL.
2. Se lleva el contenido del matraz aforado al matraz del rotavapor de 1000 mL y añadimos 25 mL de la disolución amortiguadora de boratos para reducir la hidrólisis de cianatos y los compuestos orgánicos nitrogenados.
3. Ajustar el pH a 9,5 (da directamente no hace falta ajustar) con la disolución de hidróxido de sodio 6 N.
4. Anadir unas cuentas de vidrio en el matraz y conectarlo al bulbo del aparato de destilación.
5. Colocar 50 mL de disolución indicadora de ácido bórico en el matraz roscado de 500 mL en el cuál se recoge la muestra destilada.
6. Destilar la muestra. Observar que la temperatura del condensador no pase de 29 °C que es la temperatura de ebullición del amoniaco. Se puede dar

por finalizada la destilación cuando se hayan recolectado ~300mL de destilado, incluyendo los 50 mL de la disolución indicadora de ácido bórico.

7. Retirar el matraz recolector y titular con una disolución de ácido sulfúrico 1 N hasta que vire de un verde esmeralda a morado.

Es necesario llevar un blanco durante todos los pasos del método.

Una vez realizado esto, el cálculo para hallar los mg NH<sub>3</sub>-N/L en la muestra analizada se calcula según la siguiente ecuación:

$$\frac{mg\text{NH}_3 - N}{L} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 14 \cdot 1000}{V}$$

(Ec. IV.5)

Siendo:

- ✓ A los mL de ácido sulfúrico gastados en la titulación de la muestra.
- ✓ B los mL de ácido sulfúrico gastados en el blanco
- ✓ N es la normalidad del ácido sulfúrico (1N)
- ✓ V son los mL de muestra (10mL), y 14 el peso equivalente del nitrógeno.

#### **IV.7.8.Extracción con disolventes de la fase orgánica**

El fraccionamiento con disolventes detallado a continuación fue desarrollado por Oasma et Al [3]. En él, se lleva a cabo la extracción de la fase orgánica, la más apolar, y más interesante desde el punto de vista de su aplicación posterior como combustible. Tras la extracción con hexano se pinchará cada muestra en el GC-MS.

El proceso que se lleva a cabo en la extracción es el siguiente:

- Se pesan previamente los siguientes elementos:
  - Un erlenmeyer con su tapón.
  - Un filtro con un embudo.
  - Un matraz.
- Se vierten en el erlenmeyer aproximadamente 1 gramo de la muestra de la fase orgánica a extraer y 10 mL del disolvente, en este caso de hexano.
- El erlenmeyer se lleva a ultrasonidos durante 30 min para favorecer la disolución del hexano en el líquido.
- Despues del ultrasonidos se lleva a la nevera durante 5 minutos
- Seguidamente se vierte el contenido del erlenmeyer en el matraz a través del filtro con el embudo. En este paso se hace la extracción propiamente dicha.

- El líquido recogido en el matraz (fase orgánica más el hexano) se lleva al rotavapor para terminar de evaporar el hexano. El baño se pone a unos 50 °C (cercano al punto de ebullición del hexano) bajo una sobrepresión máxima de 0,9 bares. De este modo el matraz empieza a girar y el hexano presente cae al balón de recogida del rotavapor. El instrumento se para al observar que para la evaporación del hexano
- Tanto el matraz del rotavapor, como el erlenmeyer y el filtro con su embudo correspondiente se llevan a la estufa a unos 40 °C durante un día. De este modo se asegura la evaporación total del hexano.
- Al día siguiente se pesan todos los elementos anteriormente citados: el erlenmeyer, el matraz y el filtro con el embudo.

Aplicando la ecuación Ec.IV.6 se sabe la parte del líquido soluble en hexano

$$\text{fracción soluble en hexano} = \frac{\text{peso matraz seco} - (\text{peso matraz rotavapor residuo soluble hexano})}{\text{peso inicial muestra}} * 100 \quad (\text{Ec.IV.6})$$

y la fracción insoluble en hexano se despeja de la Ec.IV.7:

$$\text{fracción insoluble en hexano} = \frac{[(\text{embudo} + \text{papel filtro})\text{final} - (\text{embudo} + \text{papel filtro})\text{inicial}] + (\text{erlenmeyer final} - \text{erlenmeyer inicial})}{\text{peso inicial muestra}} * 100$$

(EcIV.7)

Este procedimiento se realiza por duplicado con cada muestra para tener una repetición y de este modo asegurarse de la fiabilidad de los resultados obtenidos.

#### **IV.7.9.Composición química de la fase orgánica**

Tras la extracción con el hexano, la muestra se recoge en un vial para poder analizar su composición en el cromatógrafo de masas (véase Anexo II.).

Para la identificación de algunos compuestos presentes la fase orgánica se ha recurrido al análisis por cromatografía de gases con espectrometría de masas. Cabe destacar que esta técnica no es capaz de identificar todos los compuestos de la muestra, sobre todo aquéllos de elevada polaridad o los no volátiles, que no son susceptibles de ser analizados por este método. El cromatograma obtenido por GC-MS se analiza a través del programa informático Chemstation y los compuestos se identifican mediante comparación de los espectros de masas registrados con los de la biblioteca NIST08.

Los picos se integran para su cuantificación mediante GC-FID (detectores MS y FID dispuestos en paralelo). El GC-FID permite, en cambio, una comparación inmediata del % de área que tiene cada pico.

#### **IV.7.10.Composición de los gases de salida**

La composición de la corriente gaseosa analiza mediante el Micro-GC (véase Anexo II). Previamente debe calibrarse el equipo con el gas patrón adecuado cada cierto tiempo y de esta manera asegurarse una buena integración. Para cada experimento se obtienen aproximadamente 30 análisis, con dos cromatogramas por pinchazo (correspondientes a los dos canales de análisis). El equipo proporciona, tras la integración de los picos, una tabla que contiene la composición del gas para cada instante del análisis.

#### **IV.7.11.Cálculo del PCI del gas de salida**

En cada experimento también se ha calculado el poder calorífico del gas producido ( $PCI_{gas}$ ). Se calcula a partir de la composición determinada en continuo mediante el microcromatógrafo utilizando la Ec.IV.8

$$PCI_{gas}(\text{kcal}/\text{m}^3\text{N}) = \frac{\sum x_i * PCI_i}{0,0224} \quad (\text{Ec. IV.8})$$

Donde:

- $PCI_{gas}$ : poder calorífico del producto gaseoso generado en la reacción,  $\text{kcal}/\text{m}^3 \text{N}$ .
- $X_i$ : fracción molar de cada compuesto que forma parte del gas producto
- $PCI_i$ : poder calorífico inferior de cada especie gaseosa,  $\text{kcal}/\text{mol}$

#### **IV.7.12.Cálculo de WHSV**

También se han determinado los valores de WHSV de cada uno de los experimentos. Este parámetro relaciona la cantidad de catalizador con el caudal másico de gas a tratar según le Ec.IV.9:

$$WHSV = \frac{\text{Flujo másico gas}}{\text{Gramos Catalizador}} \left[ \frac{g_{gas}}{g_{catalizador} \cdot h} \right] \approx [h^{-1}] \quad (\text{Ec.IV.9})$$

El flujo másico de gas se calcula del siguiente modo:

→ Conociendo la cantidad de biomasa que entra al reactor de lecho fluidizado (es un valor constante de 6 g/h). Si este valor se multiplica por el tiempo de duración de cada experimento (120 min) se puede hallar la cantidad total de biomasa que se procesa durante el experimento. Conocido el valor del rendimiento a char del proceso, el resultado de multiplicar la cantidad total de biomasa procesada por (1- $\eta_{char}$ ) será lo que se convierte a líquido, gas y coque, es decir, el total flujo másico de gas que pasa al reactor de lecho fijo.

La cantidad de catalizador vendrá dada por el peso de alúmina que se ha utilizado en cada experimento.

ANEXO V

RESULTADOS

En este Anexo se exponen los resultados obtenidos a lo largo de la fase experimental de este proyecto. Dada la diversidad de variables respuesta objeto de estudio, para facilitar el análisis y comprensión de resultados, se va a presentar de la siguiente manera. En una primera parte, se estudia la influencia de la temperatura de pirólisis en el lecho fluidizado, la temperatura del lecho fijo catalítico y la cantidad de catalizador respecto a los productos obtenidos: sólido, líquido, gas y coque. En el apartado V.3 se habla más en profundidad sobre el coque y su relación en la posible desactivación del catalizador.

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

Finalmente se comentan tres apartados independientes del estudio de las propiedades características de los productos, tal y como se ha mencionado en el anexo IV: la deposición de coque sobre la gamma-alúmina, la influencia del WHSV en variables como el rendimiento a líquido y gas y el control difusional.

Antes de proceder al análisis de resultados, se presentan en la tabla V.1, de forma esquemática cada uno de los experimentos realizados y sus variables de operación junto con los rendimientos a cada una de las fracciones de producto obtenido.

Tabla V.1. Condiciones operacionales y rendimientos de los productos obtenidos de todos los experimentos realizados.

Fecha	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	η <sub>gas</sub> [%]	η <sub>líq</sub> [%]	η <sub>char</sub> [%]	η <sub>coque</sub> [%]
1/10/2010	500	450	194,6	10	16,1	22,9	57,7	3,3
19/10/2010	550	500	97,3 <sup>a)</sup>	5	21,0	27,8	49,7	1,5
21/10/2010	450	400	253	13	19,6	22,7	55,2	2,5
28/10/2010	550	500	194,6	10	17,6	26,4	53,0	3,0
2/11/2010	450	400	0(100% arena)	10	11,3	33,0	55,7	0,0
10/11/2010	450	400	97,3+arena a 50%	10	22,2	26,1	50,5	1,2
26/11/2010	550	500	97,3	5	19,9	16,9	61,8	1,4
30/11/2010	550	500	97,3+arena 50%	10	18,3	29,0	51,4	1,3
10/12/2010	550	500	0(100% arena)	10	24,6	28,1	47,3	0,0
17/12/2010	550	500	97,3 <sup>a)</sup>	5	16,7	30,4	51,2	1,7
21/12/2010	550	500	0(100% arena)	10	15,4	33,6	51,0	0,0
27/12/2010	450	400	97,3+arena 50%)	10	11,5	30,0	55,9	2,6
28/12/2010	450	400	194,6	10	16,0	26,8	54,5	2,7
18/01/2011	450	400	97,3 <sup>b)</sup>	5	14,2	28,8	55,5	1,5
20/01/2011	450	400	97,3 <sup>b)</sup>	5	16,7	27,5	54,8	1,0
22/01/2011 (control difusional)	550	500	97,3	5	22,0	24,9	51,9	1,2

<sup>a)b)</sup> Repeticiones.

Cabe destacar que los siguientes cinco experimentos no se tienen en cuenta en la discusión de resultados por las siguientes causas:

- Experimento 1/10/2010: experimento previo realizado a temperaturas intermedias para observar si el catalizador tenía algún efecto sobre las propiedades del líquido. Al observarse una clara influencia positiva en la separación de las fases respecto a investigaciones previas del GPT, se decidió proseguir con la investigación.
- Experimento 10/11/2010: desechado debido a que la temperatura en el reactor de lecho fluidizado no se controló adecuadamente, siendo mayor que la que se pretendía (450 °C). Por tanto, y posiblemente, el rendimiento a sólido obtenido, fue menor a lo esperado.
- Experimento 26/11/2010: desechado debido a que el caudal de sólido alimentado fue superior a lo requerido 6 g/min, siendo en el balance de materia en torno a 8,5 gramos minuto. Por ese motivo el rendimiento a sólido en el proceso superó el 60 %.

- Experimento 10/12/2010: desecharido debido a un mal funcionamiento del sistema de condensación, más concretamente en el precipitador electrostático donde hubo problemas a la hora de condensar el gas que fluía.
- Experimento 22/01/2011: realizado para estudiar el control de la difusión. Se verá en un apartado diferente tras la discusión de los rendimientos y propiedades de los productos.

Por consiguiente, la relación de los experimentos que se van a usar para la discusión de rendimientos y propiedades de las fracciones producto queda como muestra la Tabla V.2. La numeración se ha dispuesto según el orden que se muestra en la Figura IV.1 del Anexo IV.

Para las repeticiones que se han realizado, se van a hallar los coeficientes de variabilidad y la desviación estándar. De esta forma, podemos cuantificar el error experimental, y razonar con mayor rigor científico la influencia de las condiciones operacionales sobre las variables de estudio.

Para conocer con detalle un conjunto de datos, no basta con conocer las medidas de tendencia central, sino que necesitamos conocer también la desviación que representan los datos en su distribución respecto de la media aritmética de dicha distribución, con objeto de tener una visión de los mismos más acorde con la realidad al momento de describirlos e interpretarlos.

Tabla V.2. Condiciones operacionales y rendimientos de los productos obtenidos de todos los experimentos usados para el análisis de resultados.

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

a)b) Repeticiones.

## V.1. RENDIMIENTOS A SÓLIDO, GAS, LÍQUIDO Y COQUE.

En este apartado se va a discutir la posible influencia de las temperaturas de ambos reactores y la cantidad de catalizador (así como el efecto de diluirlo en un inerte, arena lavada) en los rendimientos a los productos generados en el proceso de pirólisis de lodos EDAR: sólido, gas, líquido. En las tablas mostradas en este apartado se muestran los resultados de los rendimientos nombrados, así como el del rendimiento a coque para que quede constancia del balance de materia en el proceso para cada una de las temperaturas extremas de trabajo. El estudio de deposición de coque será analizado en el apartado V.3 de este anexo.

El estudio de la influencia de las condiciones operacionales sobre el rendimiento a sólido y gas, es de vital importancia en nuestro estudio. El rendimiento a sólido sólo está influenciado por el proceso de pirólisis en el reactor de lecho fluidizado, un rendimiento repetitivo del mismo y acorde a las investigaciones previas realizadas en el GPT para una misma temperatura de pirólisis corrobora que los experimentos se hacen correctamente. Por otro lado, el estudio del gas producido en la pirólisis en el lecho fluidizado y del craqueo catalítico al que se ve sometido en el reactor de lecho fijo, se realiza desde el punto de vista de su composición. Un estado constante de la misma es el indicio fundamental para ratificar que la actividad de la gamma-alúmina a lo largo del experimento se mantiene constante.

A continuación, se expone brevemente como se definen los rendimientos de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis.

El  $\eta_{\text{char}}$  sobre el fango alimentado [5], [21] se determina como el cociente entre la materia sólida obtenida tras la reacción y la cantidad de lodo alimentado ( $\eta_{\text{char}} = \text{g de char producido} / \text{g de lodo alimentado}$ ). Teóricamente, al aumentar la temperatura de operación, disminuye el rendimiento a char (aumenta la conversión del lodo). Esta tendencia está demostrada en otros trabajos experimentales sobre pirolisis de fangos EDAR como Kim y Parker (2007) [33] y Lee et al (2005) [92].

El  $\eta_{\text{gas}}$  son los g de gas producido por g de lodo alimentado. Este rendimiento se calcula por diferencia con los demás rendimientos. La fracción de gas proviene de los gases no condensables formados, principalmente, durante las reacciones de craqueo secundarias. Teóricamente, la tendencia general para el rendimiento a gas es creciente al aumentar la temperatura tal como afirmaron Fonts et al. (2008) [21] o Shen y Zhang (2003) [53]. Esto se justifica porque conforme aumenta dicha variable de operación, el número de reacciones de craqueo secundarias que se producen aumenta.

El  $\eta_{\text{líquido}}$ , se define como los g de líquido producidos por g de lodo alimentados. Este líquido de pirólisis está formado por agua y una mezcla vapores orgánicos condensables que se generan al pirolizar el lodo en el reactor. El agua obtenida proviene tanto de la reacción de pirolisis como del lodo EDAR alimentado.

La temperatura de pirólisis en el lecho fluidizado es una de las variables que más afecta al rendimiento a líquido debido a la influencia de esta variable sobre las reacciones de craqueo [5], [21]. A temperatura baja, las reacciones de craqueo primarias de formación de vapores condensables son menores. Una vez alcanzado el máximo rendimiento a líquido, al aumentar la temperatura, las reacciones de craqueo secundarias tienden a formar una mayor cantidad de gases no condensables, aumentando por lo

tanto, el rendimiento a gas en detrimento de la producción a líquido y sólido. Por otro lado, las condiciones operacionales en el lecho fijo catalítico (temperatura de lecho, cantidad de catalizador) situado detrás del reactor de lecho fluidizado influirán en el rendimiento a líquido y a gas.

El  $\eta_{coque}$  son los g de coque producidos por g de lodo alimentado. La cantidad de coque se calcula por diferencia entre el peso del catalizador antes y después del experimento.

### **V.1.1. Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador para temperaturas de $T_p=450^{\circ}\text{C}$ y $T_c=400^{\circ}\text{C}$**

A continuación se presenta la Tabla V.3 donde se exponen las distintas fracciones del producto en función de la temperatura baja de los lechos y de la cantidad de catalizador. Se ha decidido agrupar los experimentos según las temperaturas utilizadas en la pirólisis en el lecho fluidizado y la temperatura del lecho fijo. En este caso se analizan los experimentos realizados a las temperaturas “bajas” de la experimentación.

Tabla V.3. Distribución de los productos de pirólisis obtenidos a  $T_p=450^{\circ}\text{C}$  y  $T_c=400^{\circ}\text{C}$ .

Nºexp	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	$\eta_{gas}$ [%]	$\eta_{l_{iq}}$ [%]	$\eta_{char}$ [%]	$\eta_{coque}$ [%]
1	450	400	0(100% arena)	10	11,3	33	55,7	0
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	14,2	28,8	55,5	1,5
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	16,7	27,5	54,8	1
Desviación Estándar					1,7	0,9	0,4	0,3
Coeficiente de Variabilidad					11,4	3,4	0,8	26,7
7	450	400	97,3 + arena 50%	10	11,5	30	55,9	2,6
9	450	400	194,6	10	15,9	26,8	54,6	2,7
11	450	400	253	13	19,6	22,7	55,2	2,5

a) Repeticiones.

Tal y como se puede observar en la Tabla V.3, la repetitividad para temperaturas bajas, es bastante aceptable, obteniéndose unos coeficientes de variabilidad más bajos.

Para una mayor comprensión, se representan los datos de la tabla en la Figura V.1

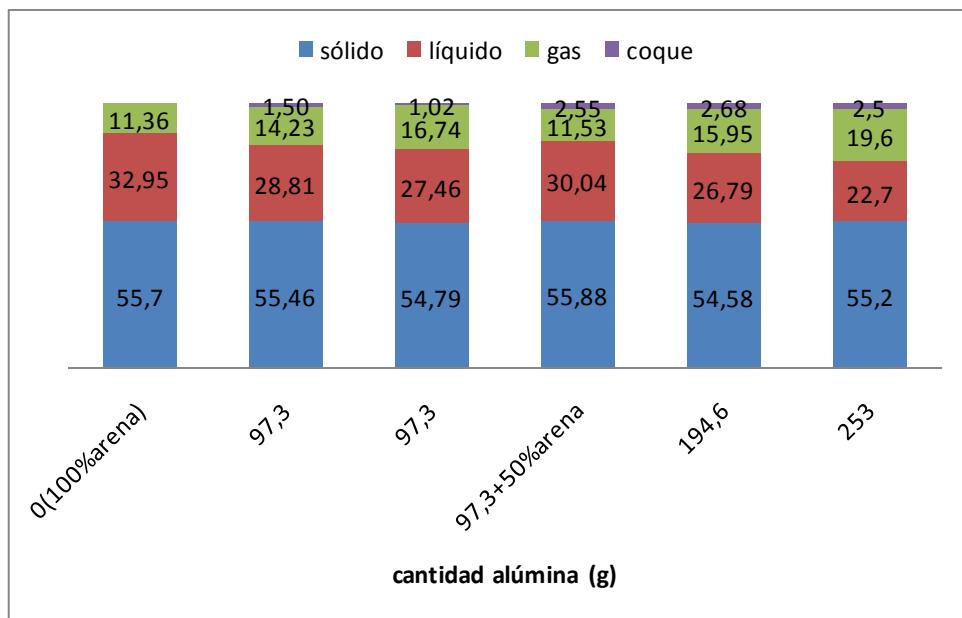


Figura V.1. Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos a  $T_p = 450^\circ\text{C}$  y  $T_c = 400^\circ\text{C}$  vs a cantidad de catalizador utilizada en el lecho secundario.

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

Por otro lado, y como es lógico si la cantidad de gas aumenta, este aumento va en detrimento del líquido, que oscila entre unos valores de 22% y 33%. En este caso, el rendimiento a líquido es menor que a temperaturas elevadas. Este dato concuerda con investigaciones previas ya que a estas temperaturas, el rendimiento a líquido no se ve tan favorecido. Este rendimiento a líquido va disminuyendo a medida que se aumenta la cantidad de alúmina en el lecho. Al igual que en el caso anterior, habrá que estudiar si aunque se obtenga una cantidad menor de líquido, esta disminución es beneficiosa en las propiedades físico-químicas de éste para su posible uso como combustible.

### V.1.2. Estudio de la influencia de la cantidad de catalizador para temperaturas de $T_p=550^{\circ}\text{C}$ y $T_c=500^{\circ}\text{C}$

A continuación se presenta la Tabla V.4 donde se dan las distintas fracciones del producto en función de la temperatura alta de los lechos y de la cantidad de catalizador.

Tabla V.4. Distribución de los productos de pirólisis obtenidos a  $T_p=550^{\circ}\text{C}$  y  $T_c=500^{\circ}\text{C}$ .

Nº experimento	$T_p$ [°C]	$T_c$ [°C]	Cantidad alúmina [g]	$H_{lecho}$ [cm]	$\eta_{gas}$ [%]	$\eta_{lq}$ [%]	$\eta_{char}$ [%]	$\eta_{coque}$ [%]
2	550	500	0(100% arena)	10	15,4	33,6	51	0
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	21	27,8	49,7	1,5
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	16,7	30,4	51,2	1,7
Desviación Estándar					3,0	1,8	1,0	0,1
Coeficiente de Variabilidad					18,0	6,0	1,9	8,3
8	550	500	97,3 + arena 50%	10	18,3	29	51,4	1,3
10	550	500	194,6	10	17,6	26,4	53	3

b) Repeticiones

Como puede observarse en la Tabla V.4, las dos réplicas obtenidas respecto al rendimiento a gas y a coque, no han tenido mucha repetitividad, ya que sus coeficientes de variabilidad son elevados.

En la Figura V.2 se muestran los rendimientos agrupados para cada experimento y representados en cada columna.

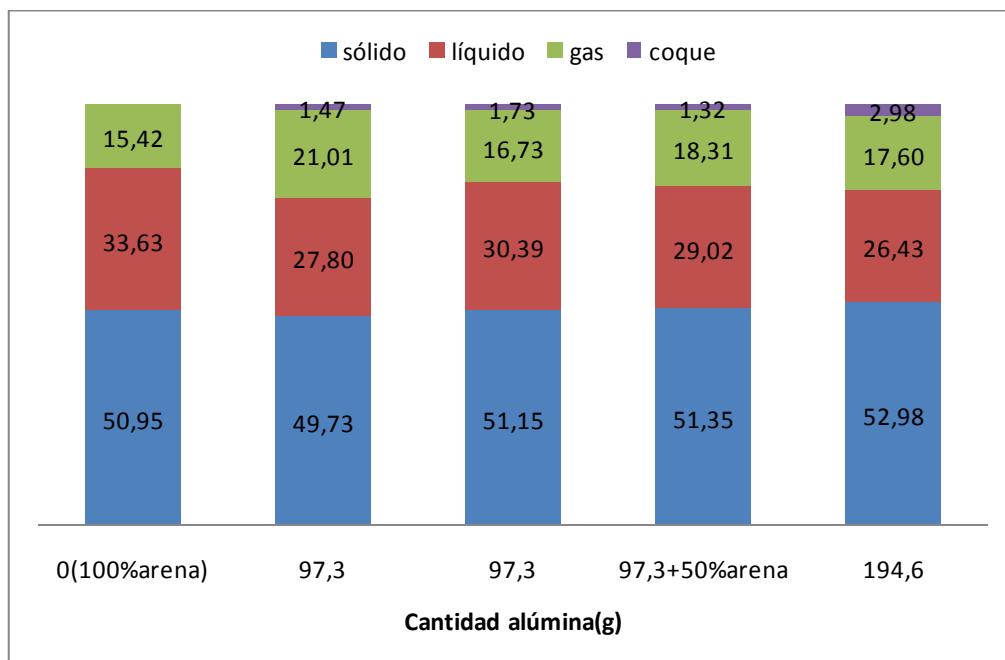


Figura V.2. Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos a  $T_p=550^{\circ}\text{C}$  y  $T_c=500^{\circ}\text{C}$  vs a cantidad de catalizador utilizada en el lecho secundario.

Los datos de la tabla V.4 y de la Figura V.2, muestra un rendimiento a sólido prácticamente constante al depender de las condiciones en el lecho fluidizado. Como se puede observar en la tabla V.4 el rendimiento a gas oscila entre un 15 % y un 20 % respecto al lodo alimentado. Se constata que la introducción de catalizador supone un aumento del mismo respecto a un experimento realizado en condiciones inertes en el lecho catalítico. La gamma-alúmina favorece las reacciones de craqueo en el lecho secundario. Respecto al efecto de diluir el catalizador con arena usando la cantidad de 97,3 gramos de catalizador, se puede concluir a la vista de los resultados que no tiene una influencia significativa. No se aprecia sin embargo que al aumentar la cantidad de gamma-alúmina en el lecho catalítico pasando de un lecho puro de 5 cm a uno de 10 cm (194,6 gramos de catalizador) exista un aumento en la cantidad de gas para las temperaturas estudiadas.

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

El rendimiento a líquido adquiere unos valores entre 33,6% y 26, 4%. Por investigaciones previas se sabe que en condiciones no catalíticas en este rango de temperatura cercana a 550 °C en el lecho fluidizado es cuando mayor rendimiento a líquido se obtiene. Dicho rendimiento tiende a disminuir con el uso de un lecho catalítico, acentuándose cuando se usa la máxima cantidad de catalizador 194,6 gramos. El efecto de la dilución observado para esta variable respuesta no es muy significativo. En apartados posteriores se procederá a discutir si esta disminución en el rendimiento a líquido, es beneficiosa y si esto supone una mejora en la homogeneidad y propiedades fisicoquímicas del líquido obtenido.

### **V.1.3. Conclusiones.**

Para concluir este apartado, se van a extraer las principales conclusiones del efecto de la temperatura y la cantidad de catalizador en los diferentes rendimientos a sólido (char), líquido y gas a las temperaturas estudiadas.

- ✓ En ambos casos, la producción de sólido se mantiene constante y es mayor a temperaturas más bajas, ya que a temperaturas más altas se consigue mayor conversión de. Los resultados obtenidos han coincidido con los realizados en investigaciones previas del GPT en el que sólo utilizaban el lecho fluidizado [23]. Este aspecto ha servido para corroborar que el proceso de pirólisis en el lecho fluidizado se ha realizado correctamente, y las condiciones operacionales diseñadas (4,4 dm<sup>3</sup> (CN)/min, 6 g/min de alimentación de lodo y la temperatura de pirólisis), asegurando que la reacción de pirólisis dentro del reactor ha transcurrido del mismo modo en todos los experimentos. Por lo tanto, se puede asumir que las variaciones que puedan llegar a observarse en el producto líquido y en sus propiedades serán debidas únicamente a las modificaciones introducidas en el reactor de lecho fijo y no a la propia reacción de pirólisis.
- ✓ El rendimiento a gas en ambos casos aumenta al aumentar la cantidad de catalizador en detrimento del líquido. Esto es debido, como ya se ha

comentado anteriormente, a que el catalizador favorece las reacciones de craqueo, aumentando de esta manera la cantidad de gas generado. Esta variación es más significativa a bajas temperaturas ( $T_p = 450^\circ\text{C}$  y  $T_c = 400^\circ\text{C}$ ) debido a que existe un salto de un 11,3% a un 19,6% respecto de un 15% a un 17% en el rango de  $T_p$  550 °C y  $T_c$  500°. Según algunas referencias bibliográficas, hay más influencia del catalizador a bajas temperaturas que a altas [24].

## V.2 PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS

En este apartado se va a tratar cada uno de las fracciones producto por separado discutiendo algunas de las propiedades físico-químicas más importantes.

### V.2.1. Sólido.

A continuación se va a realizar el estudio de la fracción sólida del producto también denominada *char*. Se va a realizar un estudio donde se relaciona el rendimiento a char con la conversión del lodo, y el poder calorífico del char. El PCS del sólido da una idea de la energía contenido en el lodo, que no se ha podido transformar durante la pirólisis al líquido y el gas.

En la tabla V.5 se representan los valores del PCS del char y su rendimiento para cada uno de los experimentos realizados:

Tabla V.5. Valores del PCS y rendimiento a sólido para cada experimento.

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>echo</sub> [cm]	η <sub>char</sub> [%]	PCS <sub>char</sub> [kJ/kg]
1	450	400	0(100% arena)	10	55,7	6798
2	550	500	0(100% arena)	10	51,0	5289
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	55,5	6506
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	54,8	6494
Desviación Estándar					0,4	8,4
Coeficiente de Variabilidad					0,9	0,1
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	49,7	5312
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	51,2	5311
Desviación Estándar					1,0	0
Coeficiente de Variabilidad					2,0	0
7	450	400	97,3 + arena 50%	10	55,9	6844
8	550	500	97,3 + arena 50%	10	51,4	5360
9	450	400	194,6	10	54,5	6573
10	550	500	194,6	10	53,0	5743
11	450	400	253	13	55,2	7136

a)b) Repeticiones

En la Figura V.3 se representa el rendimiento a char frente al PCS del char. De esta forma se puede relacionar la cantidad de sólido que se obtiene en el proceso con la cantidad de energía contenida en el lodo.

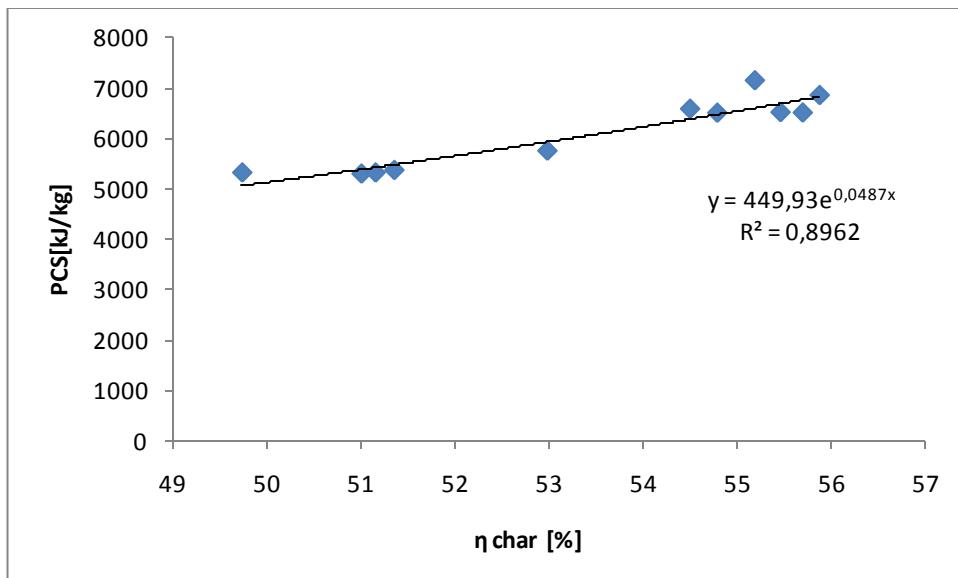


Figura V.3. Rendimiento a char frente a poder calorífico del char.

Como se puede observar, cuanto mayor es el rendimiento a sólido, mayor es su poder calorífico. Es decir, la conversión del lodo a temperaturas bajas es menor, que a temperaturas altas, lo que se traduce en un menor poder calorífico del char resultante. En la Figura V.5 se puede ver que la relación PCS-char con el rendimiento a char sigue una tendencia exponencial cuya ecuación se representa en la Figura V.3. El rendimiento a char obtenido es relativamente alto respecto al obtenido con otros tipos de biomasa, sobre todo de origen forestal, debido al alto contenido cenizas de la materia prima. Por ejemplo, Demiral et al [19] donde se lleva a cabo la pirólisis de bagazo y residuo de oliva, se obtienen valores de rendimiento a char entorno a un 25%.

### V.2.2. GAS

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

Los gases que se obtienen en la pirólisis de lodos EDAR son: CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> tal y como se ha comentado en el Anexo I.

En este apartado se van a estudiar los gases producidos en cada uno de los experimentos. Mediante la evolución de la composición de los gases generados durante el experimento se observa lo siguiente:

- Estabilidad del proceso catalítico: con la evolución de la composición de los gases generados durante el experimento, se ha comprobado si existe o no desactivación del catalizador. Si la composición de cada uno de los

gases de salida permanece constante, se puede concluir que el catalizador no se ha desactivado por deposición de coque. Si existiera algún tipo de desactivación, la composición de los gases variaría en algún momento del experimento.

- Influencia de la temperatura y cantidad de catalizador: realizando la composición promedio de los gases en cada experimento, se puede analizar la influencia de la temperatura o la cantidad de catalizador en el gas de salida.

En cada experimento también se ha calculado el poder calorífico del gas producido ( $PCI_{gas}$ ). Se calcula a partir de la composición determinada en continuo mediante el microcromatógrafo utilizando la Ecuación IV.8 del Anexo IV

#### **V.2.2.1 Estabilidad del proceso catalítico**

A continuación se exponen las Figuras donde se representa la composición de los gases a lo largo del tiempo en cada uno de los experimentos realizados:

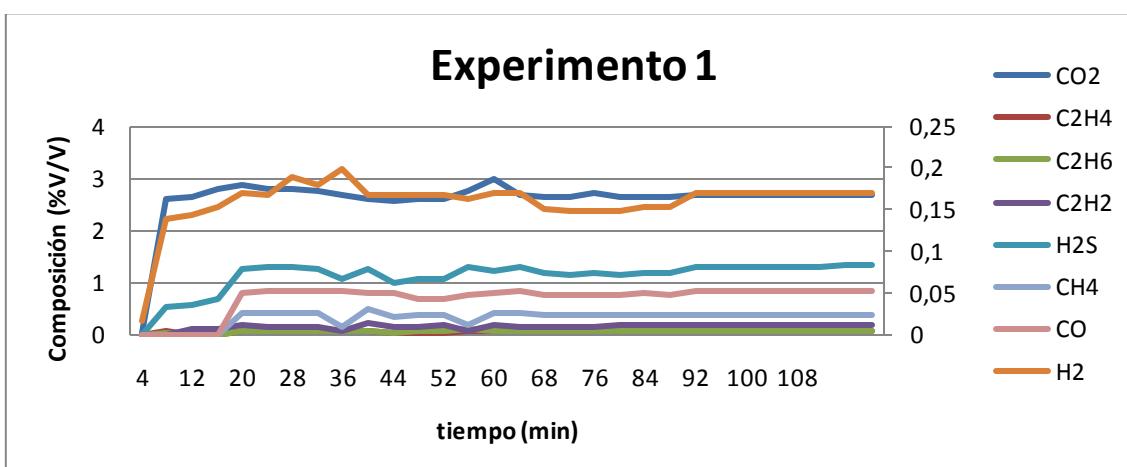


Figura V.4. Representación composición gases durante el experimento.

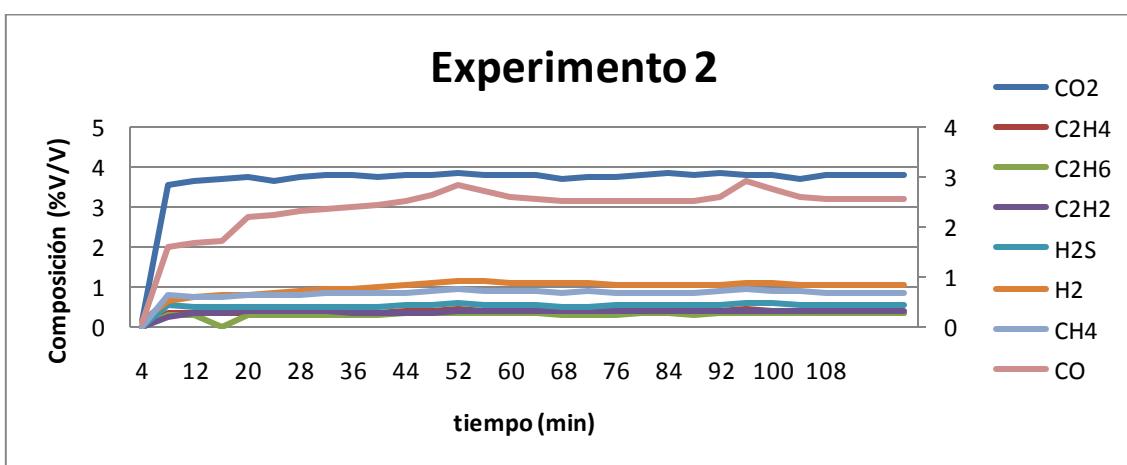


Figura V.5. Representación composición gases durante el experimento.

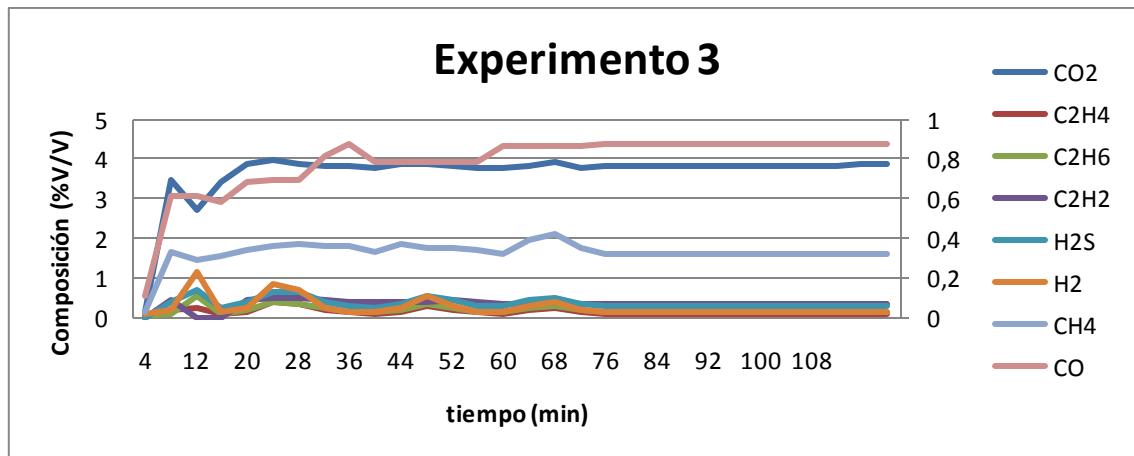


Figura V.6. Representación composición gases durante el experimento.

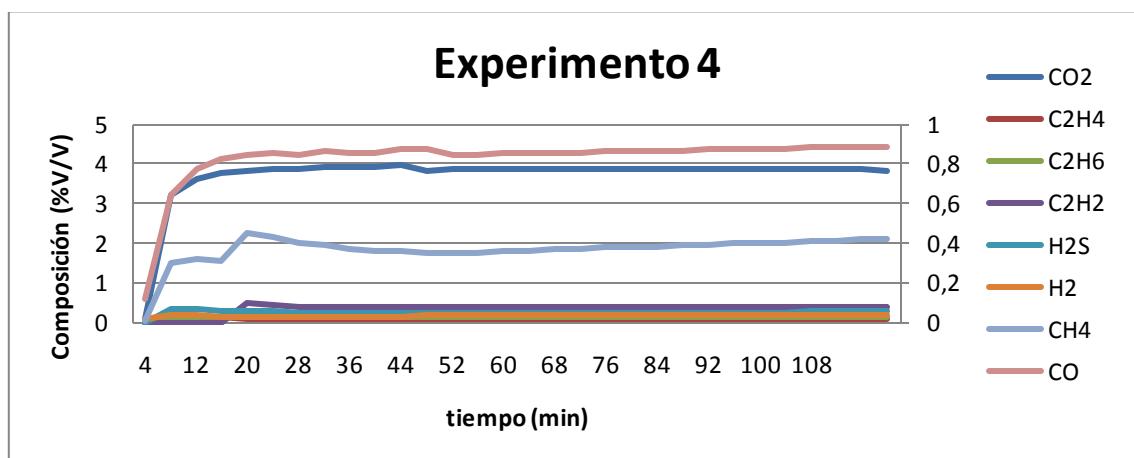


Figura V.7. Representación composición gases durante el experimento.

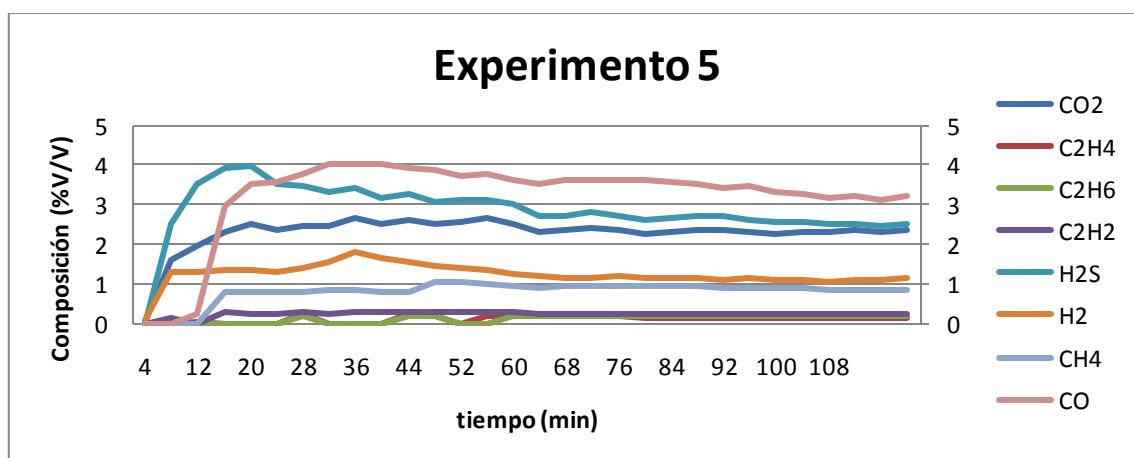


Figura V.8. Representación composición gases durante el experimento.

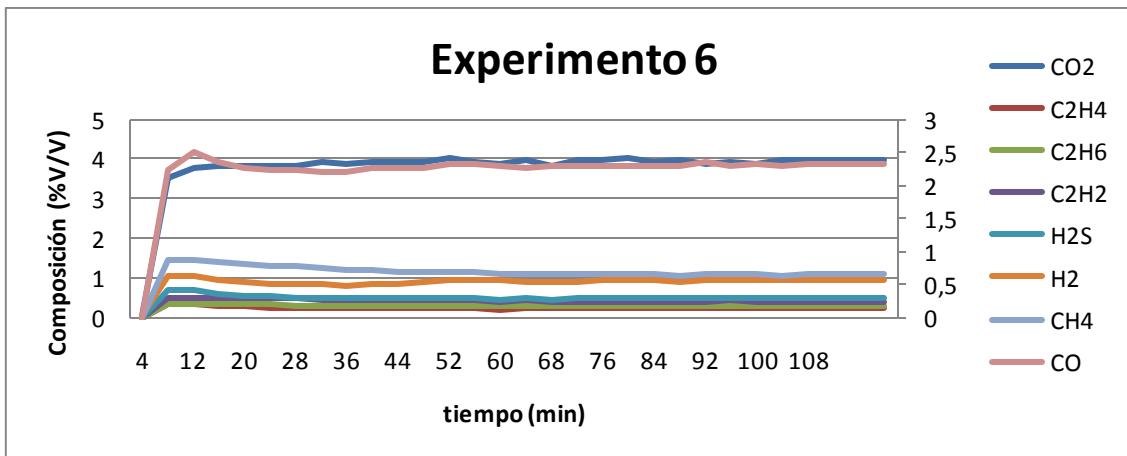


Figura V.9. Representación composición gases durante el experimento.

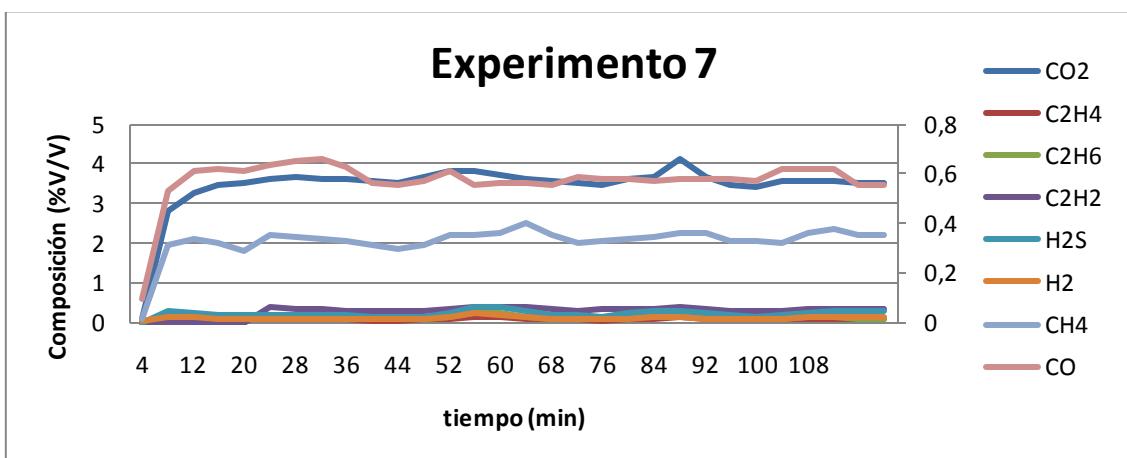


Figura V.10. Representación composición gases durante el experimento.

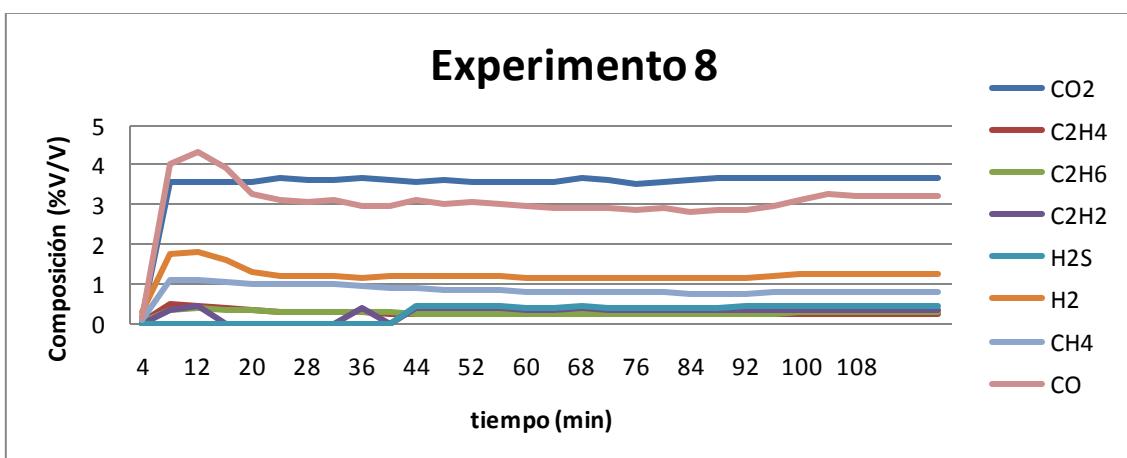


Figura V.11. Representación composición gases durante el experimento.

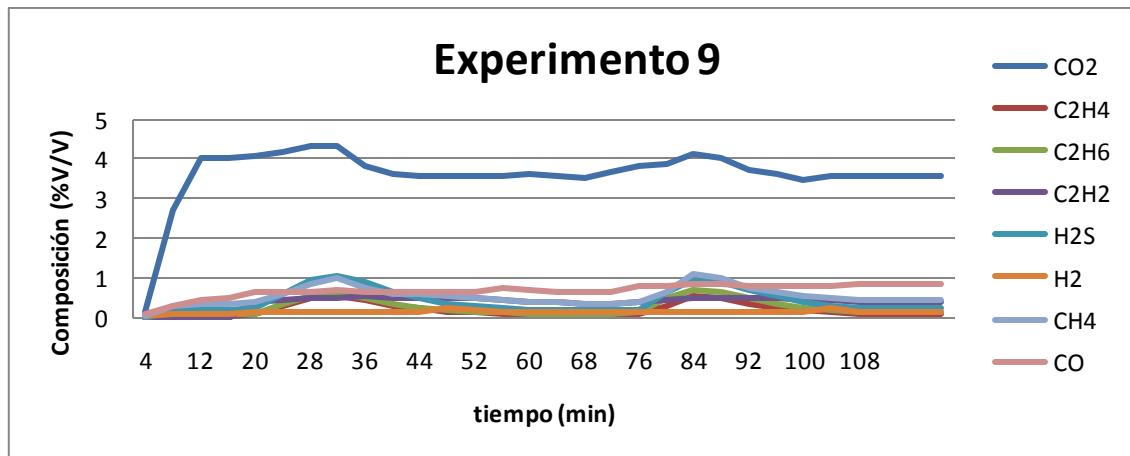


Figura V.12. Representación composición gases durante el experimento.

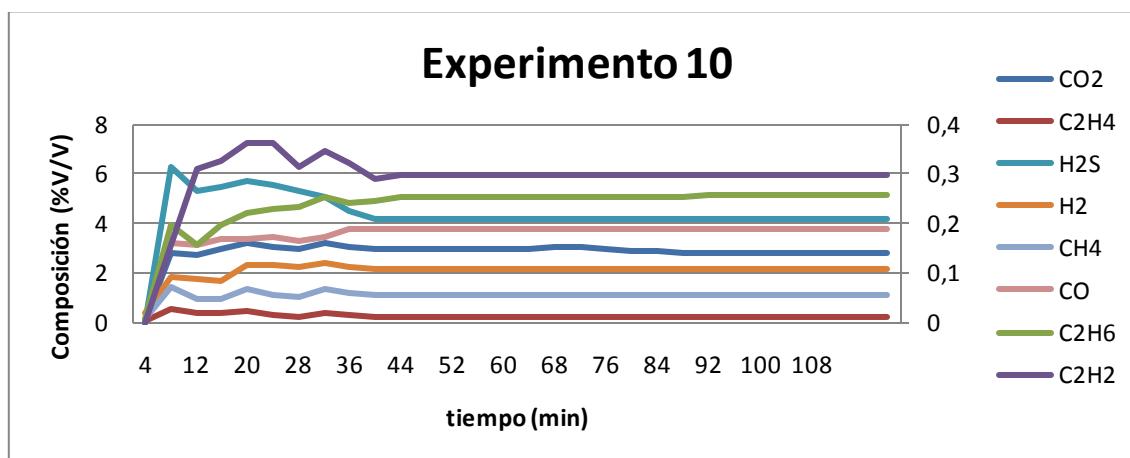


Figura V.13. Representación composición gases durante el experimento.

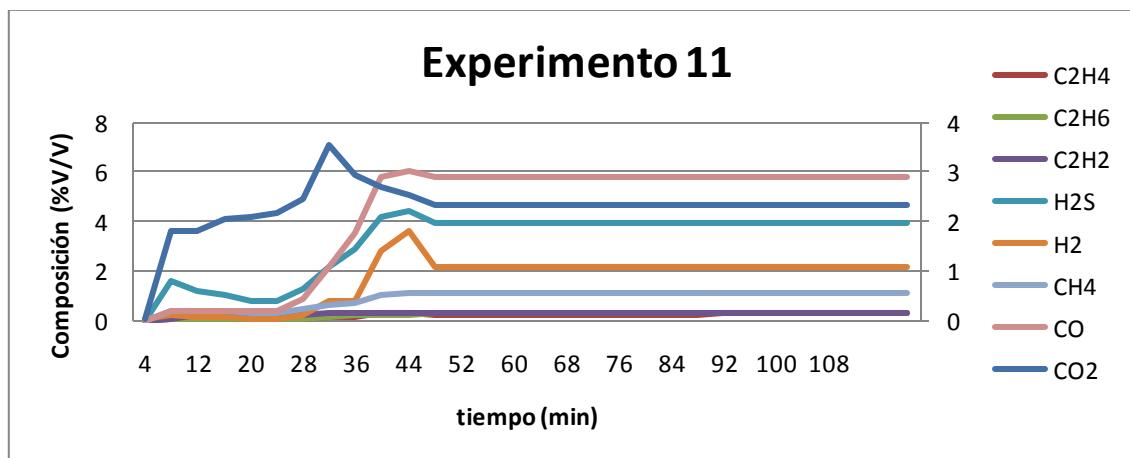


Figura V.14. Representación composición gases durante el experimento.

Como se puede observar en cada una de las Figuras, cada uno de los gases obtenidos en la pirólisis, tiende a estabilizarse a lo largo del experimento (120 minutos), es decir, cuando se llega al estado estacionario. Por tanto, se puede concluir que no existe desactivación del catalizador por deposición de coque en ninguno de los casos. No se contempla la desactivación por envenenamiento, por ejemplo, de  $\text{H}_2\text{S}$ , puesto que el catalizador no está "dopado" con ningún metal.

### **V.2.2.2 Influencia de las condiciones operacionales en la composición y el PCI del gas producto**

En este apartado se estudia la influencia de la temperatura en el lecho fluidizado y en el reactor catalítico y la cantidad de catalizador en la composición de los gases producto así como en el PCI promedio de los gases.

- *Influencia en la composición:*

En este apartado se va a estudiar la influencia de las temperaturas de los lechos en la composición del gas que se obtiene a la salida. En la Figura V.15 se observa la influencia de la cantidad de catalizador a altas temperaturas:

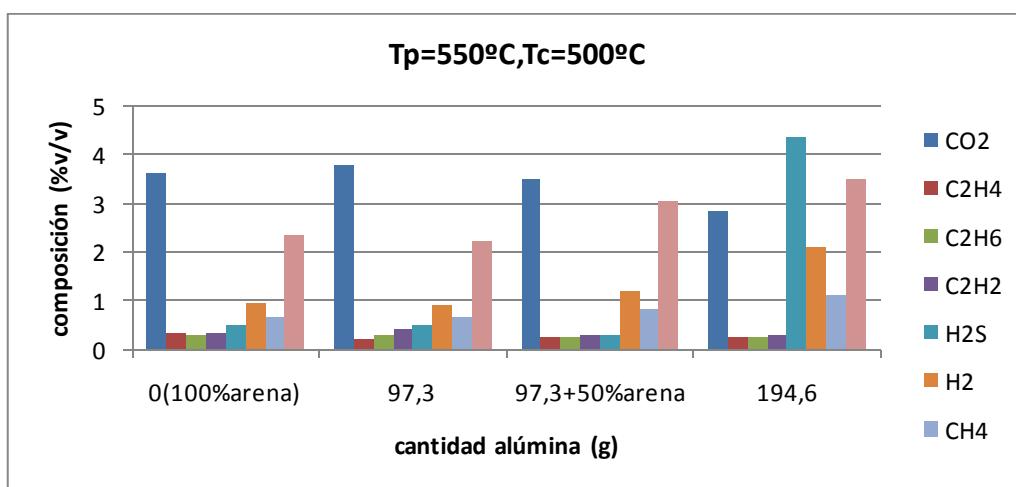


Figura V.15. Representación de la composición del gas producto en función de la cantidad de catalizador.

Se puede observar como la composición del CO<sub>2</sub> se mantiene prácticamente constante con la introducción de la alúmina, siendo no relevante la dilución con la arena. No obstante, cuando se aumenta la cantidad de catalizador, esta composición se ve disminuida.

La composición del grupo C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>, apenas es significativa y se mantiene prácticamente invariante ante la presencia del catalizador.

Por otro lado, cabe destacar la variación del H<sub>2</sub>S. El salto desde aproximadamente un 0,3% durante los experimentos sin alúmina y con 97,3g hasta un aumento casi al 4,5% en su composición cuando se utiliza un lecho de 10 cm de pura alúmina. Esto hace pensar que a grandes cantidades de alúmina, ésta no es capaz de retener muchos de los compuestos de azufre, y éste reacciona con el hidrógeno presente en los gases para formar el sulfhídrico. En este sentido, el H<sub>2</sub> presente a la salida cuando existe tal cantidad de catalizador también es más elevada que en los otros casos.

La composición del CO y del CH<sub>4</sub> también tiene su punto álgido cuando se usa la máxima cantidad de alúmina, a pesar de que esta variación apenas es comparable a la sufrida por el H<sub>2</sub>S.

En la Figura V.16 se puede observar también la variación de la cantidad de catalizador en la composición del gas de salida pero a bajas temperaturas:

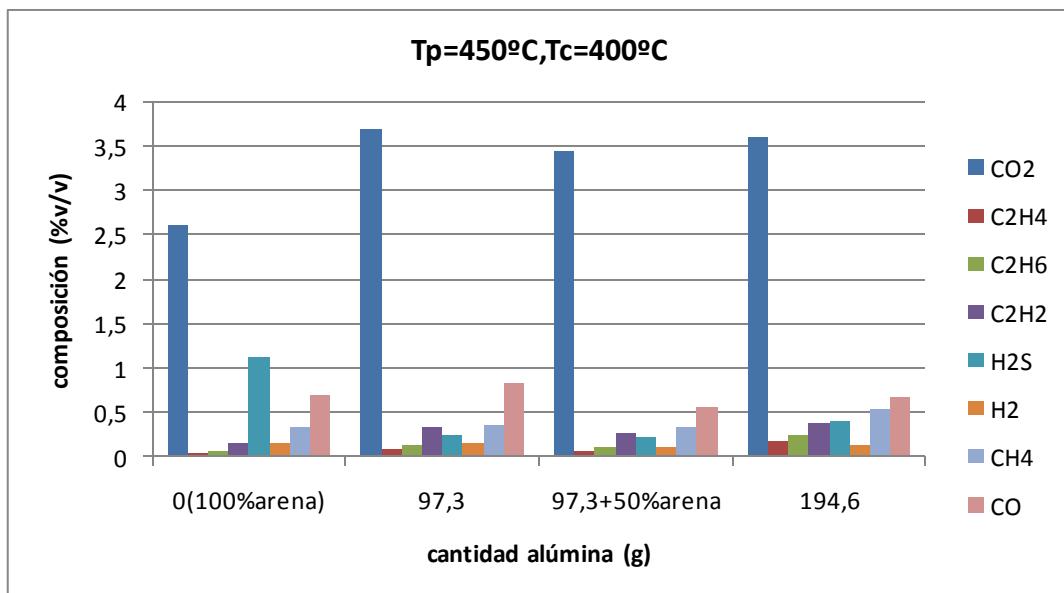


Figura V.16. Representación de la composición del gas producto en función de la cantidad de catalizador.

En este caso se observa como la composición del CO<sub>2</sub> está muy por encima de la de los demás, entre un 2,5% y 3,5% frente a un 1% de máximo para los demás. En este caso, la composición del H<sub>2</sub>S no es tan elevada y, al contrario que a temperaturas altas, esa composición tiende a disminuir conforme se aumenta la cantidad de catalizador. Esto es debido a que la alúmina, a temperaturas más bajas, tiende a retener el azufre que proviene en la pirolisis, y la proporción que sale de sulfhídrico a la salida es menor. Por otro lado, en este caso, la cantidad de H<sub>2</sub> se mantiene prácticamente constante, sin estar influenciada por la cantidad de catalizador.

- *Influencia en el PCI:*

La Figura V.17 representa la influencia de la cantidad de catalizador en el PCI del gas a para las temperaturas de trabajo en ambos lechos:

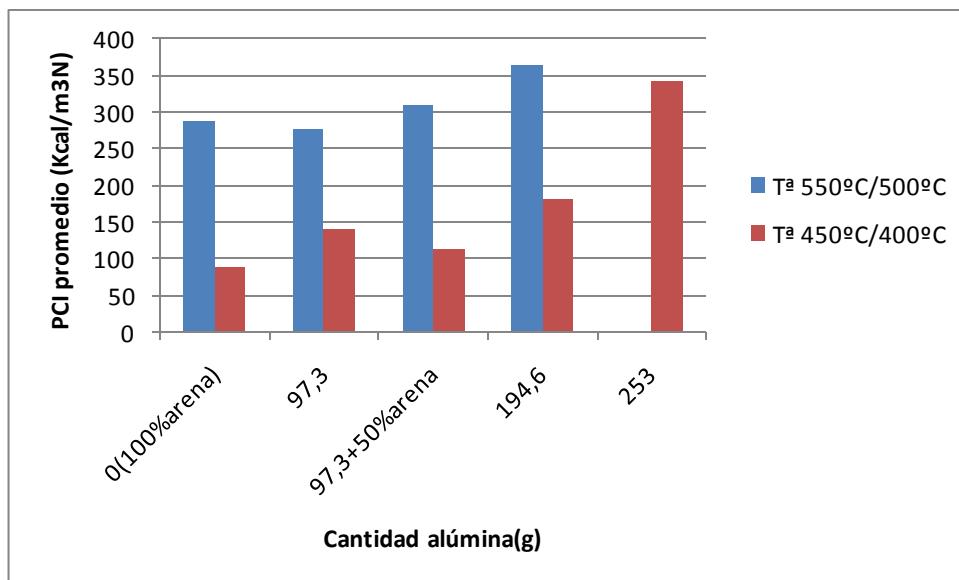


Figura V.17. Representación del PCI promedio a las diferentes temperaturas respecto de la cantidad de catalizador.

Como se puede observar en la Figura V.17, para  $T_p$  de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_c$   $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  existe un aumento en el PCI del gas. Este aumento se corresponde con un incremento en la proporción de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> y una disminución en la de CO<sub>2</sub>. Por tanto, a mayor temperatura del gas, mayor PCI.

Por otra parte se puede observar a ambas temperaturas (exceptuando el efecto de la dilución a temperaturas bajas) que al incrementar la cantidad de catalizador, se eleva el PCI del gas. Esto es debido a que al aumentar la cantidad de alúmina, aumentan las cantidades de CO y CH<sub>4</sub>, que junto con el H<sub>2</sub> y los compuestos C<sub>2</sub>H<sub>n</sub>, son los gases que más PCI aportan. Además, a temperaturas elevadas, el PCI es más alto ya que se produce un incremento en la proporción de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> y una disminución en la de CO<sub>2</sub>. Este aumento de la proporción de estos gases se puede deber a que la alúmina favorezca la producción de estos gases en reacciones secundarias de craqueo a partir de los productos primarios de pirolisis.

Como se observa en la Figura V.17, El mayor valor de PCI se obtiene a  $T_p=550\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_c=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una cantidad de alúmina de 194,6 g correspondiente a  $370\text{ kcal/m}^3\text{N}$ . Este valor de PCI, es un valor real del gas, incluido el nitrógeno. Si calculamos este valor en base libre de nitrógeno, teniendo en cuenta que el nitrógeno es aproximadamente un 90% del volumen total de gases, el PCI en base libre de nitrógeno sería de  $3700\text{ kcal/m}^3\text{N}$  (100% volumen total-90% volumen nitrógeno=10% volumen sin nitrógeno). Comparando ahora sí con bibliografía, según estudios realizados en el GPT, el PCI de un gas de pirólisis en lecho fluidizado a las mismas condiciones (temperatura de lecho fluidizado de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  y caudal de sólido alimentado de  $6\text{ g/min}$ ) pero sin uso de catalizador, es de  $3000\text{ kcal/m}^3\text{N}$  [21]. Por lo que, según estos resultados parece que el proceso de pirolisis catalítica estudiado en este trabajo podría aumentar el PCI del gas en comparación con el proceso no catalítico. A una  $T_p=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la diferencia

aún es mayor usando la máxima cantidad de alúmina (253g). Se obtiene un gas con un PCI de 3500kcal/m<sup>3</sup>N, y según la bibliografía [21] el PCI a esta temperatura solamente alcanzaría un valor de 1000kcal/m<sup>3</sup>N.

### **V.2.3. LÍQUIDO**

Hasta el momento, se han analizado las propiedades del sólido y del líquido, obtenido. Como se ha podido comprobar, podemos asumir que los cambios que veamos en las propiedades del líquido de pirólisis, son debidas a los cambios producidos por el catalizador, y no por la propia pirólisis. Además, también se ha comprobado que no existe desactivación del catalizador durante el desarrollo de los experimentos que se han realizado. Por todo ello, las propiedades del líquido estudiadas se han visto influenciadas mayoritariamente por la gamma-alúmina.

En este apartado se va a estudiar la influencia de las temperaturas del lecho fijo y fluidizado así como la cantidad de catalizador sobre algunas propiedades fisicoquímicas de interés. En los líquidos obtenidos existen dos fases diferenciadas: la fase orgánica (interesante desde el punto de vista de su posible aplicación posterior como biocombustible) y la fase acuosa. Por esta razón, este apartado constará de tres partes bien diferenciadas. Una parte donde se analiza la distribución de cada una de las fases, y las otras dos correspondientes al estudio de las propiedades fisicoquímicas de cada una de las fases (fase orgánica y fase acuosa) por separado.

#### **V.2.3.1 Estudio de la distribución de fases del líquido de pirólisis**

El producto líquido obtenido en la pirolisis de lodo EDAR no es homogéneo sino que en él se produce una separación de fases casi inmediata. En investigaciones previas, sin aplicar ningún tipo de catalizador, el líquido obtenido constaba de dos fases orgánicas una ligera que se situaba en la parte superior, y una fase viscosa situada en el intermedio entre la fase ligera orgánica citada y la fase acuosa. En la experimentación realizada con inerte en el lecho fijo, este resultado se ha mantenido. Sin embargo con la aplicación de la gamma-alúmina en el reactor de catálisis de lecho fijo se ha logrado una homogeneización mayor de las fases, pasando de tener tres fases, como se habían obtenido hasta ahora, a tener dos claramente diferenciadas entre sí, mejorando algunas de las propiedades de la fase orgánica como se mostrará en posteriores apartados de este anexo. Esto es debido a que los compuestos presentes en la fase orgánica viscosa se convierten en hidrocarburos alifáticos migrando a la fase superior. En las siguientes fotografías se puede apreciar perfectamente la diferencia en las fases a simple vista de un experimento con catalizador y otro sin catalizador:



Fotografía V.1 Aspecto físico de las fases del líquido de pirolisis antes (fotografía de la izquierda) y tras el uso del catalizador (fotografía de la derecha)

Una vez explicado esto, se muestra a continuación en la tabla V.6 se muestran las cantidades de cada una de las fases en gramos por cada 100 gramos de lodo alimentados. Este valor es obtenido, multiplicando el rendimiento volumétrico de cada una de las fases, por su densidad (rendimiento másico,  $\eta_{foliq}$ ) por el correspondiente rendimiento a líquido, es decir,  $\eta_{fo} = \eta_{liq} * \eta_{foliq}$

Tabla V.6. Rendimientos a fase orgánica y fase acuosa

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

a)b) Repeticiones.

En experimentos realizados sin catalizador y a temperaturas elevadas la fase orgánica obtenida ha constado de dos fases denominadas fase ligera orgánica (situada en la parte superior) y una fase viscosa orgánica (situada en el medio). Para Tp 450 °C y Tc 400 °C, solo se ha obtenido una fase viscosa orgánica, en este rango de temperaturas, no hay suficiente craqueo térmico de las cadenas pesadas existentes en el líquido, y por tanto no se genera la fase superior.

A continuación, se estudia la influencia de la temperatura y de la cantidad de catalizador en cada una de las fases obtenidas:

#### A. Fase orgánica:

La fase orgánica del líquido de pirolisis es la fase donde se encuentran los compuestos más apolares del líquido y la que interesa desde el punto de vista su posible aplicación como combustible debido a su elevado PCS. En la Figura V.18 se muestra el rendimiento a fase orgánica del líquido influenciado por la cantidad de catalizador y por la temperatura:

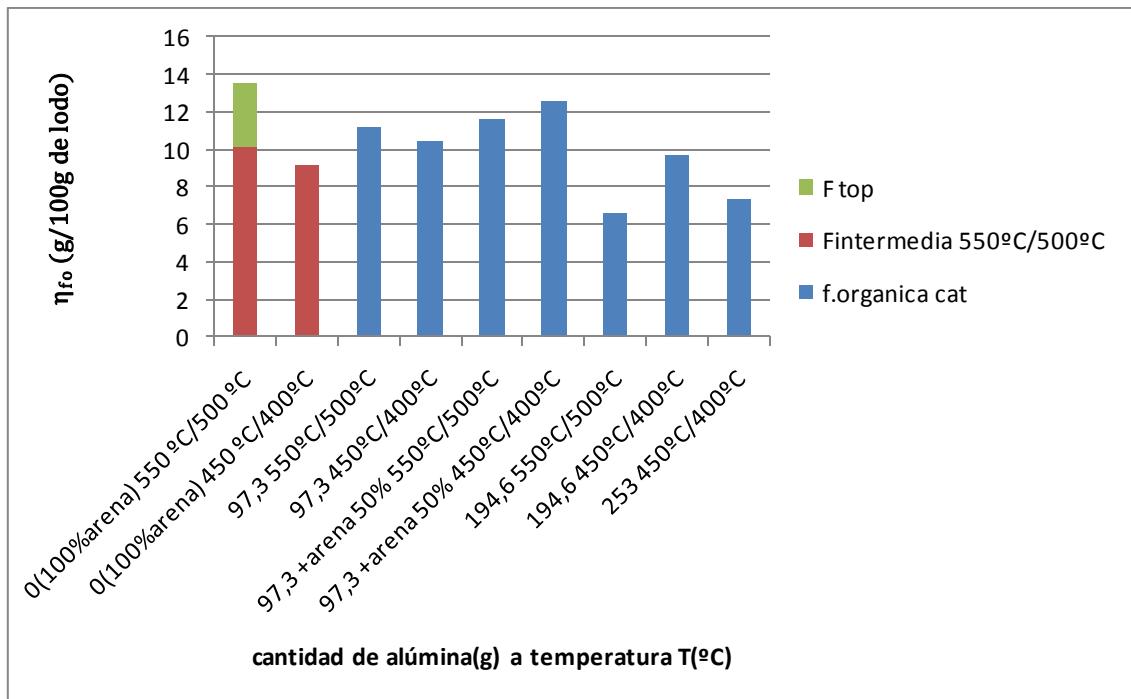


Figura V.18. Rendimiento a fase orgánica en las condiciones de temperatura de cada experimento vs la cantidad de catalizador.

Tal y como puede observarse, en los experimentos en los que no se usa el catalizador, el rendimiento a la fase intermedia a ambas temperaturas es similar, mientras que a temperaturas altas se forma una fase viscosa orgánica debido a que a estas temperaturas existe un mayor craqueo de las cadenas pesadas.

Por otra parte, a temperaturas elevadas, la introducción de la alúmina, aumenta la cantidad de fase orgánica respecto a la fase intermedia del experimento sin el catalizador. No obstante, al aumentar la cantidad de alúmina, se observa claramente como la cantidad de esta fase disminuye drásticamente de tener 12,5 g/100 g de lodo hasta 6 g/100 g de lodo.

A temperaturas bajas, el uso de la alúmina aumenta la cantidad de fase orgánica de un 9,2 a un 10,4 g/100g de lodo. En este caso, el efecto de la dilución es notable, ya que provoca un aumento hasta el 12,6 g/100 g de lodo, siendo éste el valor máximo que se alcanza en todo el grupo de experimentos. Esto es debido a que al usar la arena, el catalizador no está tan compactado y se distribuye de una manera más efectiva, logrando que más centros activos de la alúmina queden libres para realizar la reacción de catálisis provocando una mayor cantidad de fase orgánica a temperaturas bajas. No obstante, conforme se aumenta la cantidad del catalizador, esta cantidad de fase orgánica disminuye.

Por consiguiente, se puede concluir, que las condiciones más idóneas para aumentar la cantidad de fase orgánica en el líquido de pirolisis, es trabajar a temperaturas bajas en los lechos con una cantidad intermedia (97,3 g) de alúmina diluida con arena. Luego habrá que ver si las propiedades fisicoquímicas de esta fase orgánica son buenas, pero a priori, estas son las mejores condiciones para maximizar este rendimiento.

*B. Fase acuosa:*

La otra fase del líquido de pirolisis se denomina fase acuosa. Es donde se encuentran los compuestos más polares y por tanto es la más soluble en disolventes polares como el agua. A pesar de carecer de importancia como combustible, también es importante desde el punto de vista de aplicaciones como fertilizantes dado su gran contenido en nitrógeno.

A continuación se representa en la Figura V.19 la variación de esta fase según la cantidad de alúmina empleada y las temperaturas de trabajo de los lechos

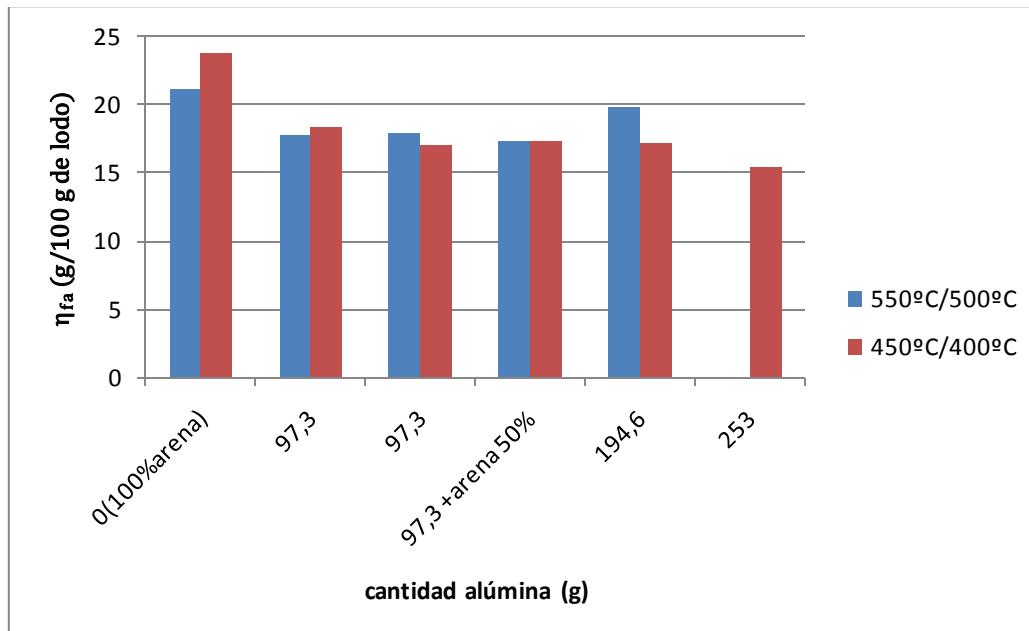


Figura V.19. Rendimiento a fase orgánica en las condiciones de temperatura de cada experimento vs la cantidad de catalizador.

En este caso, la cantidad de fase acuosa disminuye al usar la alúmina a ambas temperaturas respecto al experimento en el que sólo se usa la arena, lo cual puede relacionarse con el aumento en la fase orgánica. Además, el efecto de la dilución apenas es significativo a diferencia de lo que ocurre con la fase orgánica. Se puede observar también, como al aumentar la cantidad de catalizador, la cantidad de fase acuosa se ve aumentada a temperaturas altas, mientras que a bajas su tendencia es a disminuir.

Además, visualmente también se aprecian diferencias significativas según las temperaturas de trabajo:



Fotografía V.2. Aspecto físico de las fases acuosas obtenidas a distintas condiciones de operación

De izquierda a derecha:

- Amarillenta: correspondiente a un experimento realizado a  $T_p=500^\circ\text{C}$  y  $T_c=450^\circ\text{C}$  con una altura de lecho de 10 cm(194,5 g de alúmina)
- Anaranjada: correspondiente a un experimento realizado a  $T_p=550^\circ\text{C}$  y  $T_c=500^\circ\text{C}$  con una altura de lecho de 5 cm(97,3 g de alúmina)
- Marrón: correspondiente a un experimento realizado a  $T_p=450^\circ\text{C}$  y  $T_c=400^\circ\text{C}$  con una altura de lecho de 10 cm(97,3 g de alúmina +50% arena)
- Negruzco: correspondiente a un experimento realizado a  $T_p=550^\circ\text{C}$  y  $T_c=500^\circ\text{C}$  y 100 % arena (inerte). Corresponde a la fase inferior.

Resumiendo:

- ✓ En ambas temperaturas, la introducción del catalizador, respecto al experimento en el que sólo existe arena, produce un aumento en la cantidad de fase orgánica y una disminución de la fase acuosa.
- ✓ El efecto de la dilución es importante en lo que se refiere a la fase orgánica, ya que a la fase acuosa apenas le influye. Este efecto es notable a temperaturas bajas donde se llega a alcanzar un máximo de cantidad de fase orgánica (12,6 g fase orgánica/100 g de lodo alimentado).
- ✓ Si se aumenta la cantidad de catalizador, la fase orgánica, a ambas temperaturas tiende a disminuir, al igual que le pasa a la fase acuosa pero sólo a temperaturas bajas. Por el contrario, a temperaturas altas, la cantidad de fase acuosa se comporta de forma antagónica, aumentando su cantidad conforme se aumenta la cantidad de alúmina en el lecho.
- ✓ Además, cabe destacar las grandes diferencias visuales apreciadas entre la fase orgánica y la fase acuosa. Una es de color marrón-negruzco (fase orgánica) y la otra es de color amarillento-anaranjado. Además, se separan claramente, una va arriba otra abajo, una se ve que es más acuosa por lo tanto es más polar que la otra que es muy apolar. Todo esto beneficia una mejor separación.

### **V.2.3.2 Estudio de la fase orgánica del líquido de pirólisis.**

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

#### *A. Contenido en agua.*

El contenido en agua de la fase orgánica es un parámetro muy importante dentro del estudio de los líquidos de pirólisis puesto que determina en gran medida su uso posterior como biocombustible. Además, también se puede relacionar el contenido en agua de esta fase con su poder calorífico (en teoría a mayor poder calorífico, menor contenido en agua de la fase orgánica).

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

Así por ejemplo, Oasmaa et al [93] recomiendan que para utilizar el líquido de pirólisis de biomasa de origen forestal como combustible en calderas y motores diesel, el contenido en agua de este sea inferior al 27% en peso. Mientras que, para co-alimentar líquido de pirólisis en una refinería de petróleo se debería eliminar casi todo el agua según Westerhof et al [94].

En la tabla V.7 se muestran los valores de contenido en agua en tanto por ciento en peso de cada una de las dos fases:

Tabla V.7. Contenido en agua de la fase orgánica

Nº experimento	Tp [°C]	Tc [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>echo</sub> [cm]	CA <sub>fo</sub> [% peso]
1	450	400	0(100% arena)	10	18,11
2	550	500	0(100% arena)	10	7,59 (valor medio entre la fase ligera y viscosa)fase top y la intermedia)
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	1,80
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	1,90
Desviación Estándar					0,07
Coeficiente de Variabilidad					3,72
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	1,80
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	1,80
Desviación Estándar					0
Coeficiente de Variabilidad					0
7	450	400	97,3 +arena 50%	10	1,8
8	550	500	97,3 +arena 50%	10	1,8
9	450	400	194,6	10	0,9
10	550	500	194,6	10	0,8
11	450	400	253	13	0,7

Como se puede observar en la tabla V.7, a diferencia de los experimentos realizados con el inerte, todas las fases orgánicas poseen un valor muy pequeño, por lo que podemos considerar que esta fase apenas contiene agua. Esto cumple con creces los valores dados por Oasma [93] y Westerhof [94].

De un modo gráfico se puede ver en la Figura V.20.

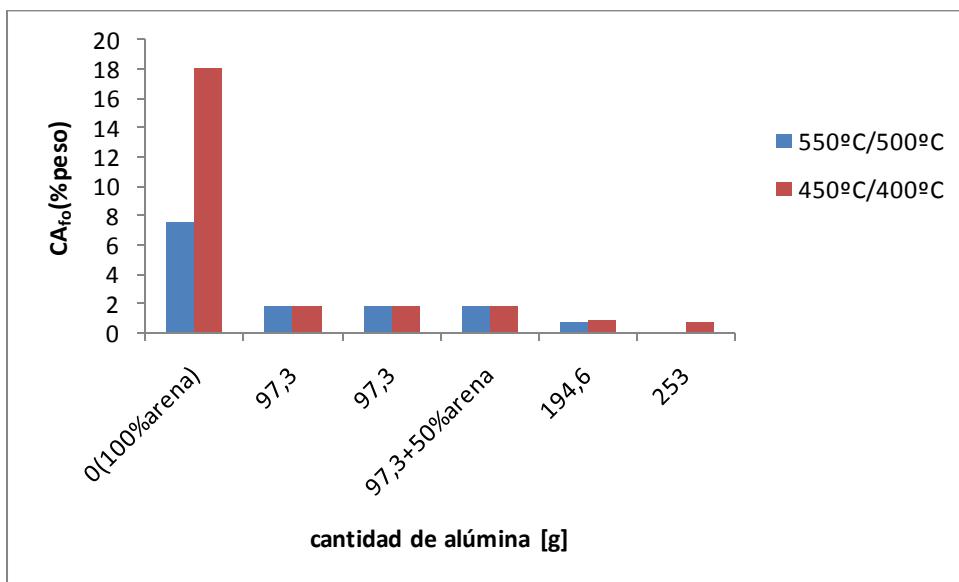


Figura V.20. Representación de la cantidad de agua de la fase orgánica en función de la cantidad de catalizador y temperaturas de los lechos.

Se puede observar como al aumentar la cantidad de catalizador, el contenido en agua disminuye hasta hacerse cercana a cero, debido a la capacidad de desoxigenación que presenta la gamma-alúmina.

#### B. Densidad.

La densidad es otro parámetro a estudiar dentro de las propiedades de un líquido de pirólisis. Se ha medido la densidad de ambas fases a dos temperaturas distintas, para poder calcular la densidad del líquido a cualquier otro valor de temperatura que se requiera mediante un coeficiente de compensación de temperatura  $\alpha$ , que viene definido por la ecuación IV.2 del Anexo IV.

Se ha calculado las distintas densidades a la temperatura de 15,6°C para realizar el posterior cálculo a densidad específica o relativa. Fue la primera característica que se utilizó para catalogar los combustibles líquidos. La escala más utilizada es la *escala en grados API* (a 15,6°C). **Mayores densidades indican mayor energía térmica.** Obteniendo los grados API podremos comparar los valores con los dados por Bahadur et al [24]. El cálculo se realiza según la ecuación IV.3 del Anexo IV.

A continuación se presenta la tabla V.8 donde se han calculado los valores de las densidades de las fases orgánicas en grados API:

Tabla V.8 Densidad fase orgánica.

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	ρ <sub>fo</sub> [kg/dm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>fo</sub> [° API]
1	450	400	0(100% arena)	10	1,08	-0,51
2	550	500	0(100% arena)	10	1,13	-6,32
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	0,93	20,6
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	0,94	19,1
Desviación Estándar					0,01	1,0
Coeficiente de Variabilidad					0,75	5,5
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	0,98	12,9
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	0,99	11,4
Desviación Estándar					0,01	1,0
Coeficiente de Variabilidad					0,71	9,3
7	450	400	97,3 + arena 50%	10	0,96	15,9
8	550	500	97,3 + arena 50%	10	0,97	14,4
9	450	400	194,6	10	0,94	19
10	550	500	194,6	10	0,93	20,6
11	450	400	253	13	0,93	20,6

a)b) Repeticiones.

Como se puede observar en la tabla, para valores de densidades mayores que la del agua (1kg/dm<sup>3</sup>), los grados API son negativos, correspondientes a los experimentos de inerte. Los demás experimentos, realizados con el catalizador, poseen un valor de grados API entre 10 y 20. Según la clasificación de grados API la cual el petróleo es clasificado en liviano, mediano, pesado y extrapesado, de acuerdo con su medición de gravedad API [24].

- Crudo liviano es definido como el que tiene gravedades API mayores a 31,1 °API
- Crudo mediano es aquel que tiene gravedades API entre 22,3 y 31,1 °API.
- Crudo Pesado es definido como aquel que tiene gravedades API entre 10 y 22,3 °API.
- Crudos extrapesados son aquellos que tienen gravedades API menores a 10 ° API.

Según esta escala, nos encontramos ante un crudo pesado. Este tipo de crudo suele usarse para combustión en calderas.

### C. Viscosidad.

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

La viscosidad cinemática y la viscosidad dinámica se relacionan mediante la densidad de la sustancia mediante la ecuación IV.4 del Anexo IV

Existen diversos estudios acerca de la viscosidad de los líquidos de pirólisis. Leroy et al [95] llevaron a cabo diversos estudios reológicos de la caracterización de varios líquidos de pirólisis. Llegaron a la conclusión, de que los líquidos de pirólisis analizados, mostraban un comportamiento esencialmente newtoniano en un rango de velocidades de  $10^{-1}$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

En la Tabla V.9 se muestran los valores de viscosidad cinemática de la fase orgánica a 32° C de cada uno de los experimentos. Aclarar que con el viscosímetro utilizado se han medido valores de viscosidad dinámica. Como se tienen los datos de densidad, mediante la Ecuación IV.4 del Anexo IV se han calculado las distintas viscosidades cinemáticas. Se ha decidido esta temperatura de medida ya que el husillo utilizado en el viscosímetro no permitía medir a temperaturas más elevadas por estar fuera de rango.

Tabla V.9. Valores de viscosidad cinemática

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	v [cSt]
1	450	400	0(100% arena)	10	183,0
2	550	500	0(100% arena)	10	74,8
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	30,7
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	28,4
Desviación Estándar					1,6
Coeficiente de Variabilidad					5,7
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	19,7
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	24,4
Desviación Estándar					3,3
Coeficiente de Variabilidad					13,6
7	450	400	97,3 + arena 50%	10	44,5
8	550	500	97,3 + arena 50%	10	16,8
9	450	400	194,6	10	23,1
10	550	500	194,6	10	24,7
11	450	400	253	13	19,7

a)b) Repeticiones.

Como se puede observar en la tabla V.9, se ve una clara diferencia entre los valores de viscosidad cinemática de los experimentos inertes (sin catalizador) y en los que se ha usado catalizador. La viscosidad en los primeros es mucho mayor. Además, si nos fijamos en el valor de temperaturas de los experimentos 1 y 2, a mayor temperatura del lecho, menor valor de viscosidad. Este efecto de la temperatura en la fluidez de los líquidos de pirólisis fue observado por autores como Shen y Zhang [30] y Park et al [31]

que explican que a temperaturas altas hay mayor craqueo y se producen compuestos de menor peso molecular que conlleva una disminución de la viscosidad.

En la Figura V.21 se muestran los valores de viscosidad en función de la cantidad de catalizador, para las dos condiciones de trabajo utilizadas.

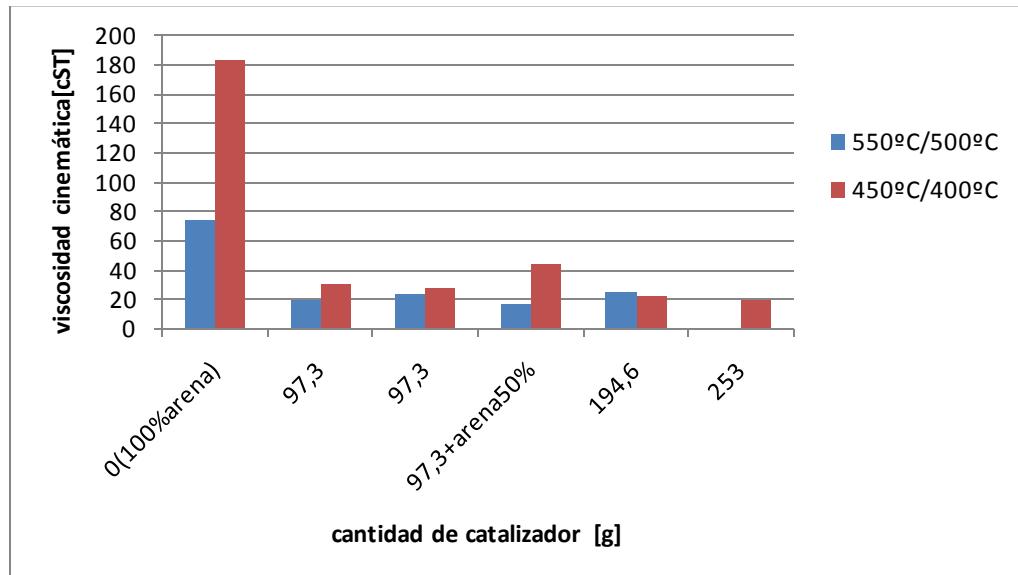


Figura V.21. Viscosidad de los líquidos en función de la cantidad de catalizador.

En la Figura V.21 se observa una mayor viscosidad en el lecho arena inerte a la menor temperatura. A efectos de la cantidad de catalizador, se aprecian dos tendencias antagónicas: por un lado existe un ligero incremento de la viscosidad 550 °C y más catalizador, siendo a 450 °C la tendencia contraria. Ante esta situación, se puede decir que la cantidad de catalizador para una misma temperatura no influye significativamente en la viscosidad de la fase orgánica.

Por consiguiente, se puede concluir que los valores de viscosidad comparando una temperatura con otra, al usar catalizador se equiparan. Se mantiene la tendencia inicial de mayor viscosidad a 450°C que a 550°C. Conforme se aumenta la cantidad de catalizador, la viscosidad entre ambas temperaturas se equipara aún más.

Aun así, estos valores de viscosidad siguen siendo elevados, ya que según Bahadur et al [24], el valor de viscosidad cinemática a 40°C para un Diesel convencional tiene un valor de 2,20 cSt.

#### *D. Análisis elemental.*

El análisis elemental de la fase orgánica nos da una idea del contenido en carbono e hidrógeno presente en nuestro líquido de pirólisis siendo este un aspecto fundamental para caracterizar cualquier tipo de biocombustible. En la Tabla V.10 se muestran los análisis elementales del líquido de pirólisis de lodo o de las distintas fases del líquido (orgánica y acuosa) que han ofrecido algunos autores.

Tabla V.10. Datos de análisis elementales del líquido de pirólisis de lodo o de las distintas fases del líquido (orgánica y acuosa).

	Iguanzo et al(2002)[10].Fase orgánica	Kim y Parker(2008)[33]Líquido de pirólisis	Park et al(2008)[31].Fase orgánica	Pokorna et al (2009)[9]	
				Fase acuosa	Fase orgánica
<b>C(% peso)</b>	49,4-62,6	69-74	63,3-60,8	69	73,3
<b>H(% peso)</b>	9,8-11,5	9,7-9,9	4,5-9,8	9,4	9,5
<b>N(% peso)</b>	5,1-5,6	5,6-6,3	4,2-9,1	6,1	8,0
<b>O(% peso)</b>	20,4-34,9	8,4-15	24,6-45,7	14,3	6,7
<b>S(% peso)</b>	0,4-0,6	n.a	0,6-1,6	1,2	2,4

n.a. = no analizado

En nuestro caso, se han llevado a analizar dos muestras a dos temperaturas diferentes con la misma cantidad de catalizador. Se presentan en la tabla V.11 y Tabla V.12.

Tabla V.11. Análisis elemental fase orgánica Madrid Sur 17122010 (550,500, 97,325).

<b>C(% peso)</b>	79,55
<b>H<sup>*</sup>(% peso)</b>	9,85
<b>N(% peso)</b>	8,27
<b>O<sup>**</sup>(% peso)</b>	1,5
<b>S(% peso)</b>	0,83

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

\*\*El % de oxígeno se saca por diferencia

Tabla V.12. Análisis elemental fase orgánica Madrid Sur 17122010 (450,400, 97,325(10 cm)).

<b>C(% peso)</b>	78,7
<b>H<sup>*</sup>(% peso)</b>	10,24
<b>N(% peso)</b>	8,39
<b>O<sup>**</sup>(% peso)</b>	1,82
<b>S(% peso)</b>	0,85

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

\*\*El % de oxígeno se saca por diferencia

Como puede observarse, el % de carbono está bastante por encima de los datos por bibliografía. Por el contrario, el % de oxígeno disminuye bastante. Por otro lado, el % de H y el % de S es muy similar.

Cabe destacar la relación H/C y O/C. Interesa, desde un punto de vista de su aplicación como combustible, que la relación H/C sea lo más alta posible ya que esto indica un alto contenido en hidrocarburos alifáticos. Por otra parte, interesa que el ratio O/C sea lo más baja posible señalando hacia una fracción no muy elevada de compuestos polares.

En la siguiente tabla se comparan estas relaciones con datos de las fases superior de este mismo lodo pero sin el uso del catalizador:

Tabla V.13. Relación H/C y O/C de la fase viscosa orgánica Madrid-Sur sin catalizador

Madrid Sur	450 °C	530 °C
H/C	1,81	1,49
O/C	0,21	0,1

Tabla V.14 Relación H/C y O/C de la fase orgánica de Madrid-Sur con catalizador

Madrid-Sur	550°C	450°C
H/C	<b>1,48</b>	<b>1,56</b>
O/C	<b>0,014</b>	<b>0,017</b>

Tal y como se puede observar la relación O/C ha disminuido significativamente debido a que el catalizador provoca la desoxigenación de los compuestos hacia la formación de cadenas alifáticas. También cabe destacar la relación H/C. Se puede observar que esta relación es menor que con el uso del catalizador, pero hay que tener en cuenta que el contenido en agua de esta nueva fase orgánica es muy pequeño en comparación con el que se obtenía antes (cercano a un 61% a 450°C frente a un 1% a 450°C con el uso de la alúmina), por tanto, se puede determinar que se obtiene una relación H/C muy buena.

#### *E. PCS y estabilidad energética*

En este apartado se van a estudiar dos cosas: por un lado el PCS de la fase orgánica, y por otro lado un término al que denominaremos "estabilidad energética a lo largo del tiempo", el que se podrá comprobar si la muestra mantiene el valor de su PCS transcurridos 30 días tras el experimento.

##### ➤ PCS.

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

Se han realizado diversas medidas de poder calorífico a las fases orgánicas obtenidas durante la tanda experimental, mediante la bomba calorimétrica del laboratorio de procesos termoquímicos cuyo manejo y características se han explicado en el anexo II. Se realizaron dos medidas trascurridas unas pocas horas tras la realización del experimento. El valor medio del PCS obtenido, así como las condiciones experimentales en las que se obtuvo la fase orgánica se muestran en la tabla V.15. Para poder relacionar el poder calorífico con la energía almacenada en el líquido de pirolisis, se ha multiplicado el poder calorífico de la fase orgánica por su rendimiento másico

obtenido para cada 100 gramos de lodo alimentado. Con este valor si podemos comparar en qué condiciones de trabajo se maximiza tanto el rendimiento a fase orgánica como el poder calorífico.

Tabla V.15. Valores de PCS de la fase orgánica obtenidos y  $\eta_{energ}$ .

Nº experimento	Tp [°C]	Tc [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	PCS <sub>fo</sub> (kJ/kg)	$\eta_{foliq}$ (%)	$\eta_{energ}$ (-)
1	450	400	0 (inerte)	10	28733	9,2	264,3
2	550	500	0(inerte)	10	33651 (media entre viscosa y ligera)	12,1	407,2
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	38716	10,4	402,6
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	39798	10,5	417,9
Desviación Estándar					765	0	10,8
Coeficiente de Variabilidad					2	0,6	2,5
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	38137	10,0	381,4
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	41791	12,5	522,4
Desviación Estándar					2583	1,7	99,7
Coeficiente de Variabilidad					6	14,1	19,1
7	450	400	97,3(diluido)	10	36887	12,6	464,8
8	550	500	97,3(diluido)	10	42088	11,6	488,2
9	450	400	194,6	10	38031	9,6	365,1
10	550	500	194,6	10	40343	6,6	266,3
11	450	400	253	13	40557	7,3	296,1

A continuación, se representan gráficamente a cada una de las temperaturas de los lechos en función de la cantidad de catalizador empleada el rendimiento energético a fase orgánica:

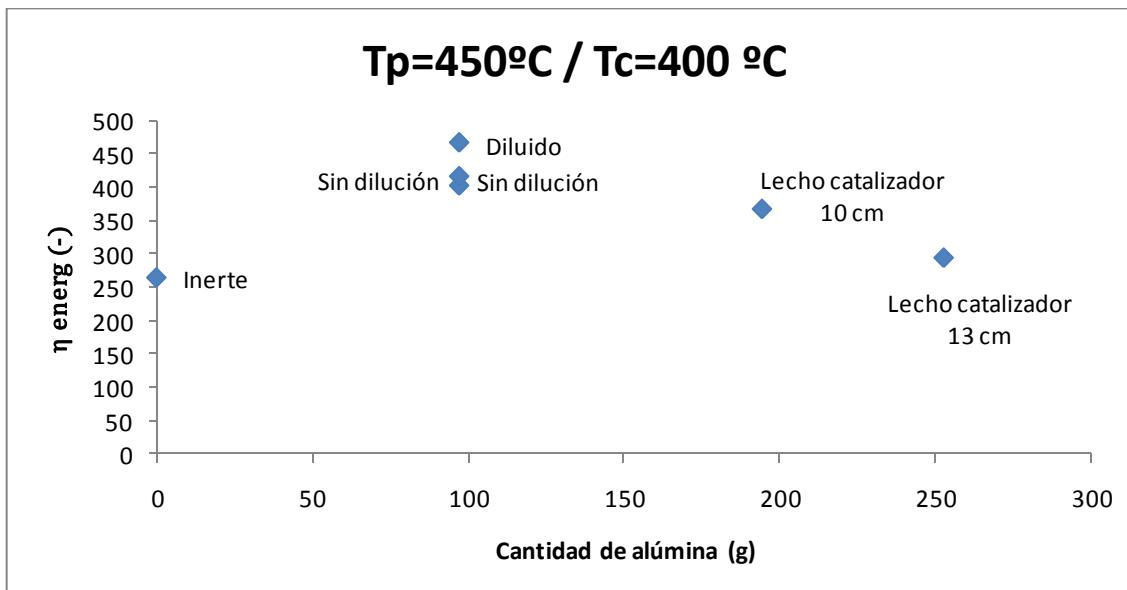


Figura V.22. Rendimiento energético fase orgánica a temperaturas altas en función de la cantidad de catalizador.

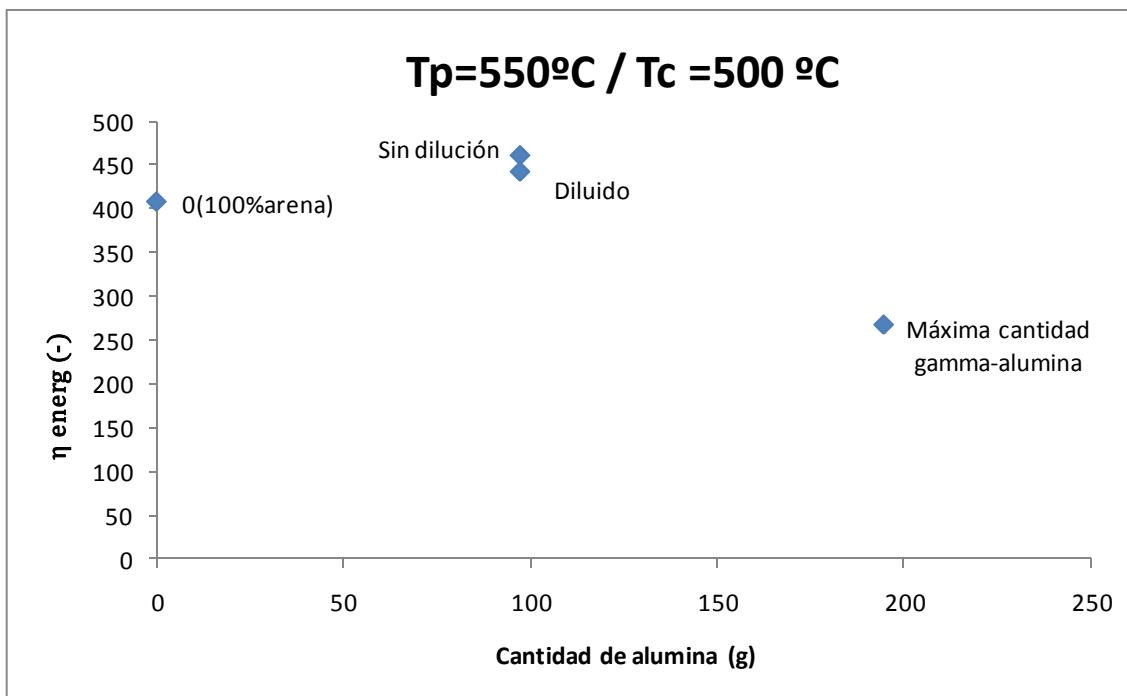


Figura V.23. Rendimiento energético fase orgánica a temperaturas bajas en función de la cantidad de catalizador.

En estas Figuras se puede observar que, la tendencia del rendimiento energético a fase orgánica en función de la cantidad de catalizador es la misma: con inerte tenemos el menor valor, mientras que conforme aumentamos la cantidad de catalizador, el rendimiento energético va aumentando, cuyo máximo corresponde con la altura de lecho de 5 cm, es decir, una cantidad de catalizador de 97,3 g. A partir de ese valor, el rendimiento energético va disminuyendo. Por tanto, la cantidad de energía que se almacena en el líquido de pirólisis no es mayor tanto más cuanto la cantidad de catalizador es más elevada, sino que alcanza un valor máximo en el intervalo de cantidad de catalizador estudiado.

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

Por otro lado, se han querido representar dos de nuestras muestras de las que se posee el análisis elemental necesario para hallar las relaciones H/C y O/C en el denominado Diagrama de Van Krevelen que representa el índice de oxígeno O/C frente al índice de hidrógeno H/C para cualquier tipo de biomasa. Esto se muestra en la Figura V.24.

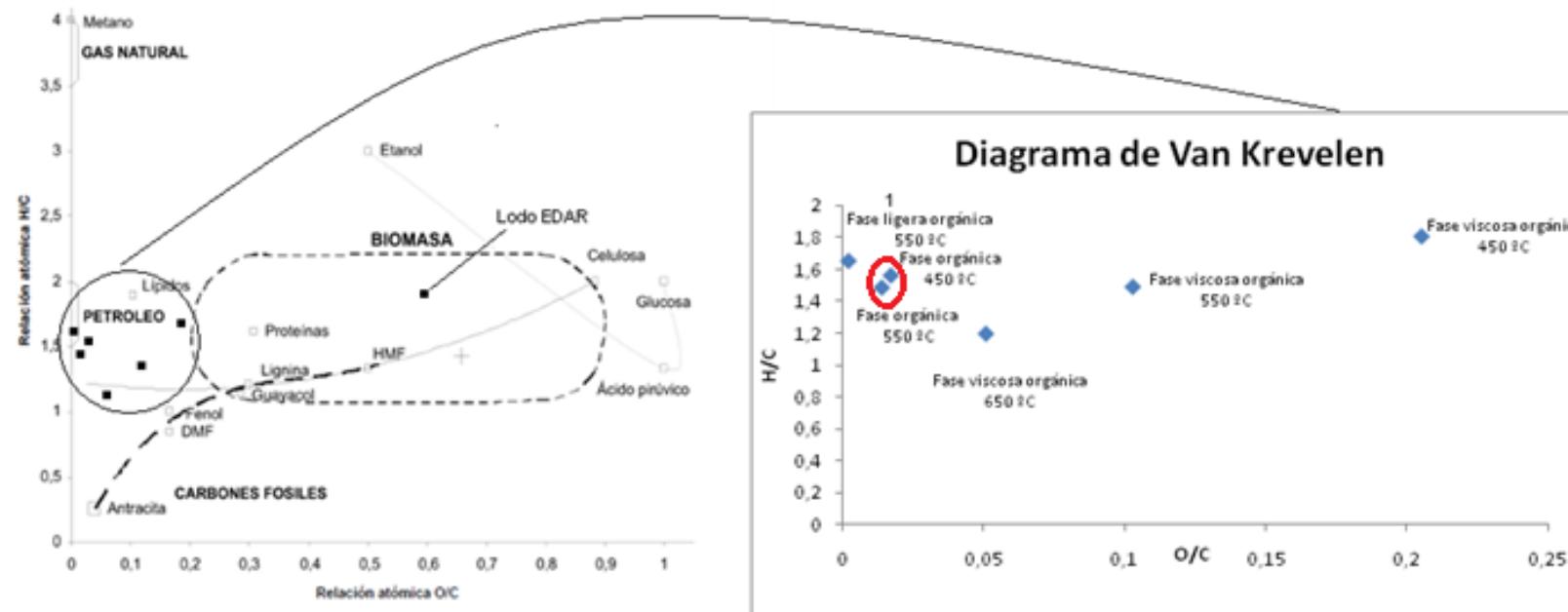


Figura V.24. Diagrama de Van Krevelen

Como se puede observar, las dos muestras que están señaladas con un círculo rojo, se encuentran en la zona donde las relaciones H/C y O/C son las que tiene el petróleo. Esto es un buen indicativo de que esta fase orgánica, además de cumplir otros requisitos, podría ser utilizada como combustible.

➤ Estabilidad energética.

Como ya se ha comentado al comienzo de este apartado, se han realizado medidas del PCS transcurridos 30 días de la realización del experimento para observar si la fase orgánica del líquido de pirolisis conserva su contenido energético con el tiempo. En la siguiente tabla se representan estos valores:

Tabla V.16. PCS<sub>fo</sub> iniciales y transcurridos 30 días.

Nº exp.	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad catalizador [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	PCS <sub>fo</sub> [kJ/kg]	PCS <sub>fo(tiempo después)</sub> [kJ/kg]
1	450	400	0 (inerte)	10	28733	19564
2	550	500	0(inerte)	10	33651 (media entre int y top)	32846
3	450	400	97,325 <sup>a)</sup>	5	38716	37901
4	450	400	97,325 <sup>a)</sup>	5	39798	39680
Desviación Estándar					765	1257
Coeficiente de Variabilidad					2	3
5	550	500	97,325 <sup>b)</sup>	5	38137	37324
6	550	500	97,325 <sup>b)</sup>	5	41791	41320
Desviación Estándar					2583	2825
Coeficiente de Variabilidad					6	7
7	450	400	97,325(diluido)	10	36887	36040
8	550	500	97,325(diluido)	10	42088	41333
9	450	400	194,65	10	38031	38185
10	550	500	194,65	10	40343	40070
11	450	400	253,05	13	40557	39975

a)b) Repeticiones.

Tal y como se puede observar en la Tabla V.16, el PCS de la fase orgánica mantiene su estabilidad en el tiempo (excepto los experimentos en los que sólo se utiliza arena cuya disminución es notable). Esta estabilidad puede ser debida al bajo contenido en agua de esta fase, así como la baja relación O/C que se ha obtenido. Esta es una conclusión muy interesante, ya que desde el punto de vista de llegar a usar esta fase como combustible, es importante que mantenga sus propiedades a lo largo del tiempo y no sufra envejecimiento, sobre todo propiedades como el poder calorífico.

*F. Composición química.*

Puesto que la composición química es un parámetro importante a la hora de validar la aplicación de la fase orgánica como combustible, se ha querido estudiar como otra de las características de la fase orgánica. Previamente a la identificación de los compuestos mediante el cromatógrafo de masas GC-FID, se ha realizado la extracción con hexano tal y como se explica en el Anexo IV. Los resultados que se han obtenido se ven en la tabla V.17.

Tabla V.17 Solubilidad en hexano de la fase orgánica.

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	S <sub>H<sub>f</sub>o</sub> [% peso]
1	450	400	0(100%catalizador)	10	32,3
2	550	500	0(100%catalizador)	10	36,8
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	60,9
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	62,9
Desviación Estándar					1,4
Coeficiente de Variabilidad					2,2
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	50,1
7	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	49,7
Desviación Estándar					0,2
Coeficiente de Variabilidad					0,5
8	450	400	97,3+arena50%	10	75,3
9	550	500	97,3+arena50%	10	73,8
10	450	400	194,6	10	72,3
11	550	500	194,6	10	67,2
12	450	400	253	13	74,8

a)b) Repeticiones.

De un modo gráfico se representa en la Figura V.25

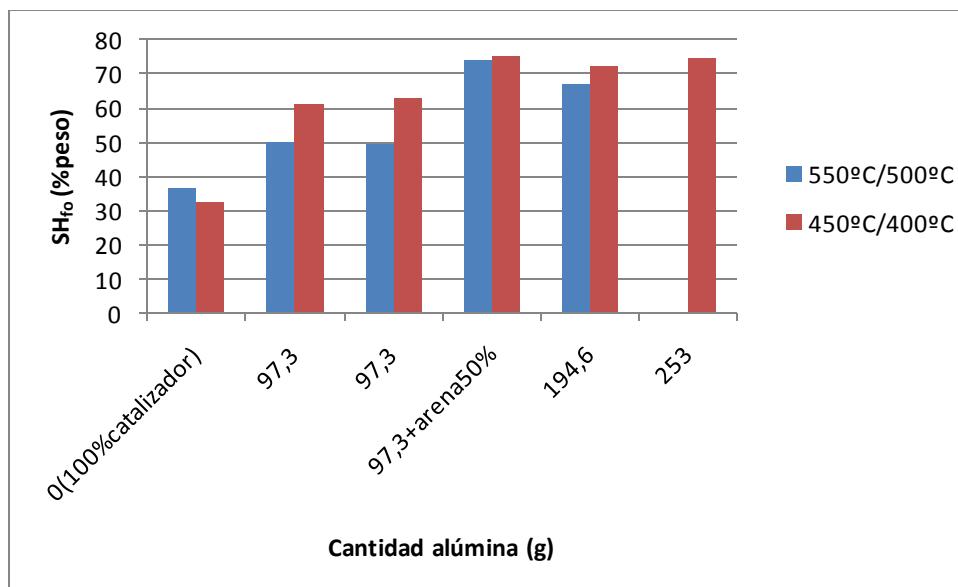


Figura V.25 Solubilidad en hexano de la fase orgánica en función de la temperatura y de la cantidad de alúmina

Como se puede observar, la solubilidad en hexano aumenta al introducir la alúmina en el lecho fijo. Este aumento es cada vez mayor conforme aumenta la cantidad de la alúmina. Esto es debido a que la alúmina provoca la formación de cadenas alifáticas y compuestos apolares que son solubles en el hexano.

Se han seleccionado dos muestras (dos repeticiones para ver la repetitividad) a las dos temperaturas de los lechos con la misma cantidad de catalizador en ambas, para la identificación de la composición química mediante el GC-MS.

Los compuestos identificados en los distintos líquidos de pirolisis se agrupan en diversas familias dependiendo del grupo funcional que posean. Esta clasificación ha sido utilizada por Domínguez et al (2003) [96].

Tabla V.18. Compuestos identificados en los líquidos de pirolisis clasificados dependiendo de su grupo funcional

Familias	Compuestos clasificados por grupo funcional
Hidrocarburos alifáticos	Alcanos
	Alquenos
	Hidrocarburos cíclicos
Hidrocarburos aromáticos	Hidrocarburos monoaromáticos
	Derivados metilaromáticos
Hidrocarburos poliaromáticos	Hidrocarburos poliaromáticos
Compuestos alifáticos oxigenados	Cetonas
	Aldehídos
	Compuestos carboxílicos
	Anhídridos
	Éteres
	Alcoholes
Compuestos aromáticos oxigenados	Fenol
	Otros
Compuestos alifáticos nitrogenados	Nitrilos
	Amidas
	Aminas
	Otros
Compuestos aromáticos nitrogenados	Nitrilos aromáticos
	Heterociclos aromáticos nitrogenados
Halogenuros	Halogenuros
Esteroides	Esteroides
Compuestos sulfurados	Compuestos sulfurados

A continuación se representa las dos distribuciones por familias en las siguientes Figuras de los compuestos cuya probabilidad de identificarlos correctamente es mayor del 70% eluidos solubles en hexano. La presencia de halogenuros y compuestos de azufre en los líquidos analizados es insignificante.

Para cada una de las temperaturas se observa lo siguiente:

➤ **Para  $T_p=450^\circ\text{C}$  y  $T_c=400^\circ\text{C}$**

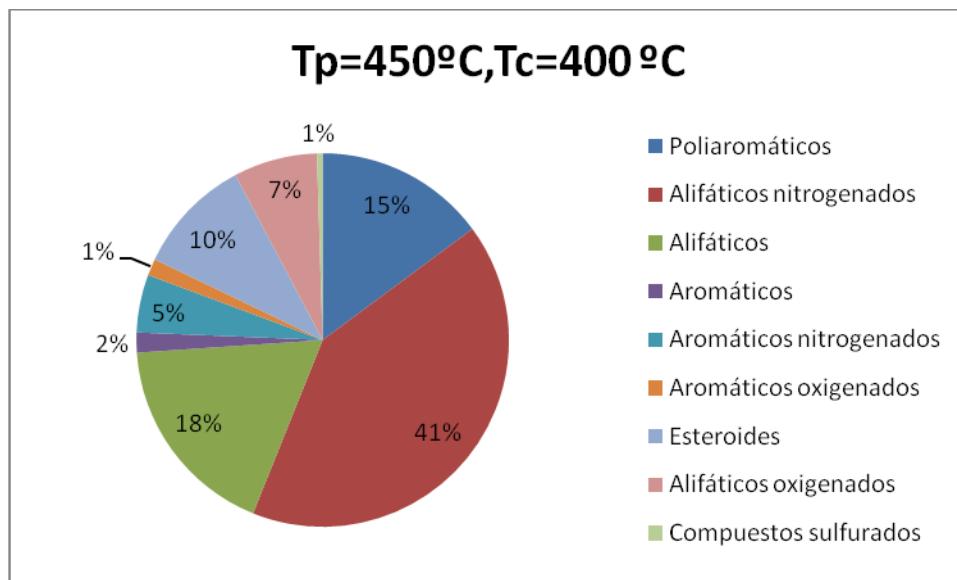


Figura V.26 Distribución por familias con 97,3 g. catalizador

La mayoría de los compuestos son nitrilos de cadena larga (pentadecanonitrilos, tetradecanonitrilos). También existen alifáticos como pentadecano, pentadeceno. Estos compuestos son más abundantes que a temperaturas altas ya que a temperaturas bajas de pirolisis se devolatilizan compuestos y se producen gran numero de alifáticos. Pero conforme esta variable de operación aumenta, se favorecen las reacciones de formación de compuestos aromáticos y poliaromáticos [35].

También existen alifáticos oxigenados. Estos compuestos que presentan átomos de oxígeno en algún grupo funcional son muy reactivos e inestables por lo que tienden a reaccionar. Dicha inestabilidad se ve favorecida a altas temperaturas, por ello, a temperaturas de  $550^\circ\text{C}$  son prácticamente inexistentes. Los datos obtenidos en las investigaciones de Fonts et al (2008) [5] apoyan esta afirmación.

Por otra parte también cabe destacar la presencia de esteroides, aunque la cantidad ha disminuido notablemente en comparación con investigaciones previas del GPT [5]. A temperaturas de  $550^\circ\text{C}$ , éstos desaparecen ya que con alta temperatura, las reacciones de craqueo térmico se ven favorecidas, reaccionando los esteroides para formar compuestos de cadena más corta como alifáticos y aromáticos.

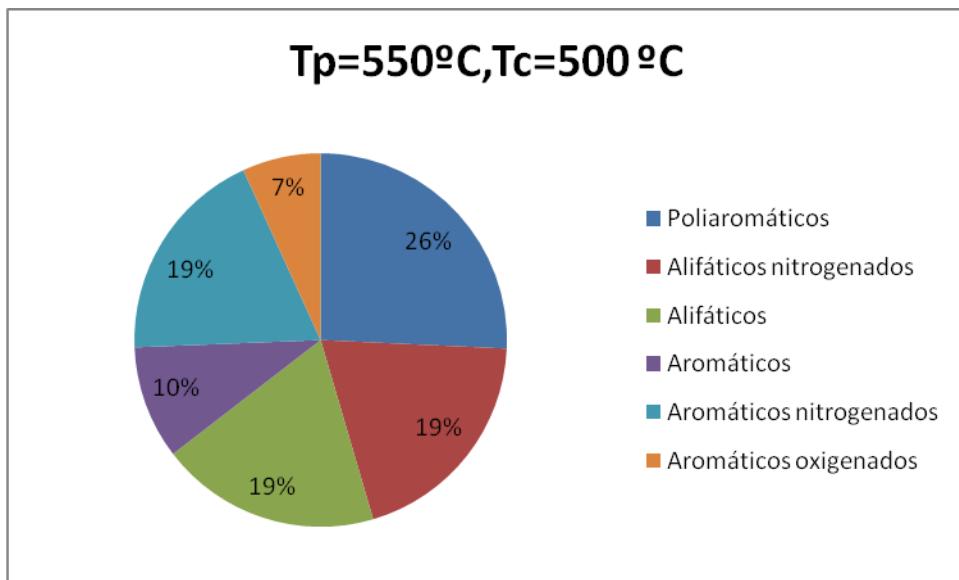
➤ Para  $T_p=550^\circ\text{C}$  y  $T_c=500^\circ\text{C}$ 

Figura V.27 Distribución por familias con 97,3 g. catalizador

En este caso existen más poliaromáticos (naftalenos, antracenos y fenantrenos) a pesar de que siguen existiendo nitrilos y cadenas alifáticas. Conforme aumenta la temperatura del proceso de pirolisis, crece tanto la presencia de aromáticos como de poliaromáticos. Atendiendo a lo citado por Kaminsky et al (1989) [36], esto se puede relacionar con la perdida de grupos funcionales durante el proceso. Por otro lado, según Zhang et al (1998) [37], el aumento de compuestos poliaromáticos con la temperatura puede deberse a la reacción entre los aromáticos y las parafinas u olefinas. Este proceso puede generar compuestos aromáticos de elevado peso molecular que, seguidos de adiciones de acetileno y reacciones de ciclación, den lugar a poliaromáticos. También existen piridinas, pirroles y aromáticos nitrogenados.

Por otra parte también se representan los cromatogramas de cada experimento a las temperaturas mencionadas junto con su repetición representados en las Figuras V.28 y V.29. Se señalan en ambos los compuestos que destacan por su abundancia y los de mayor área.

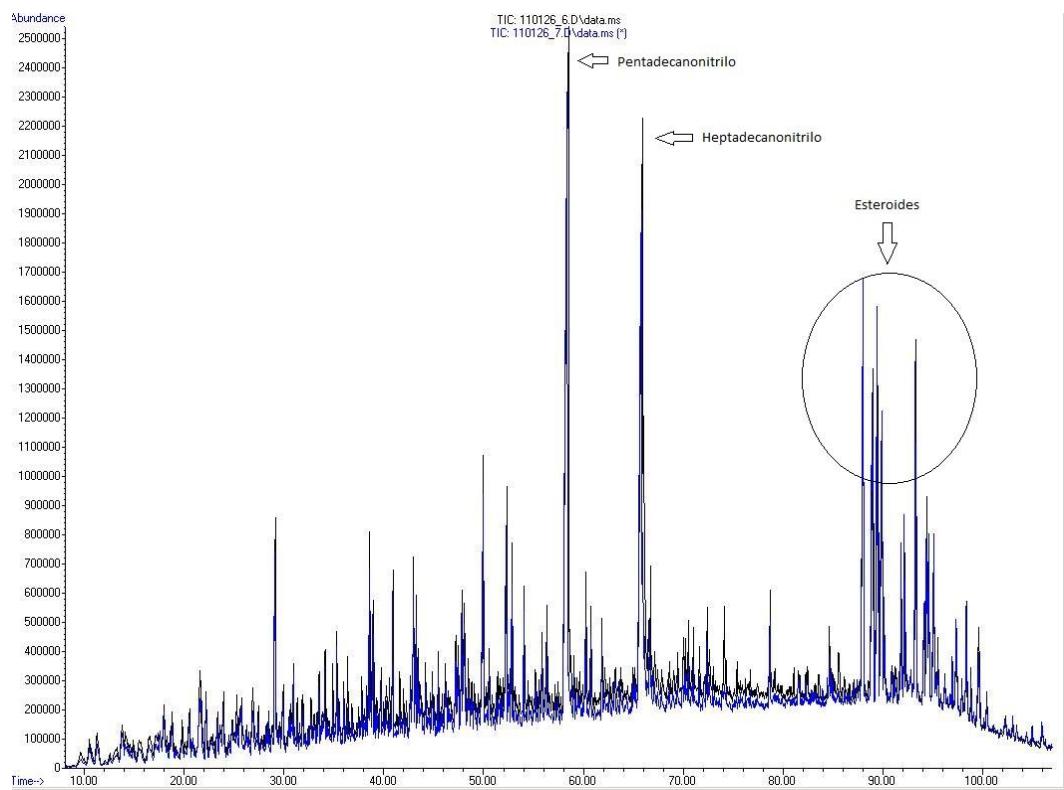


Figura V.28. Cromatograma de los compuestos eluidos del líquido obtenido a temperaturas bajas.

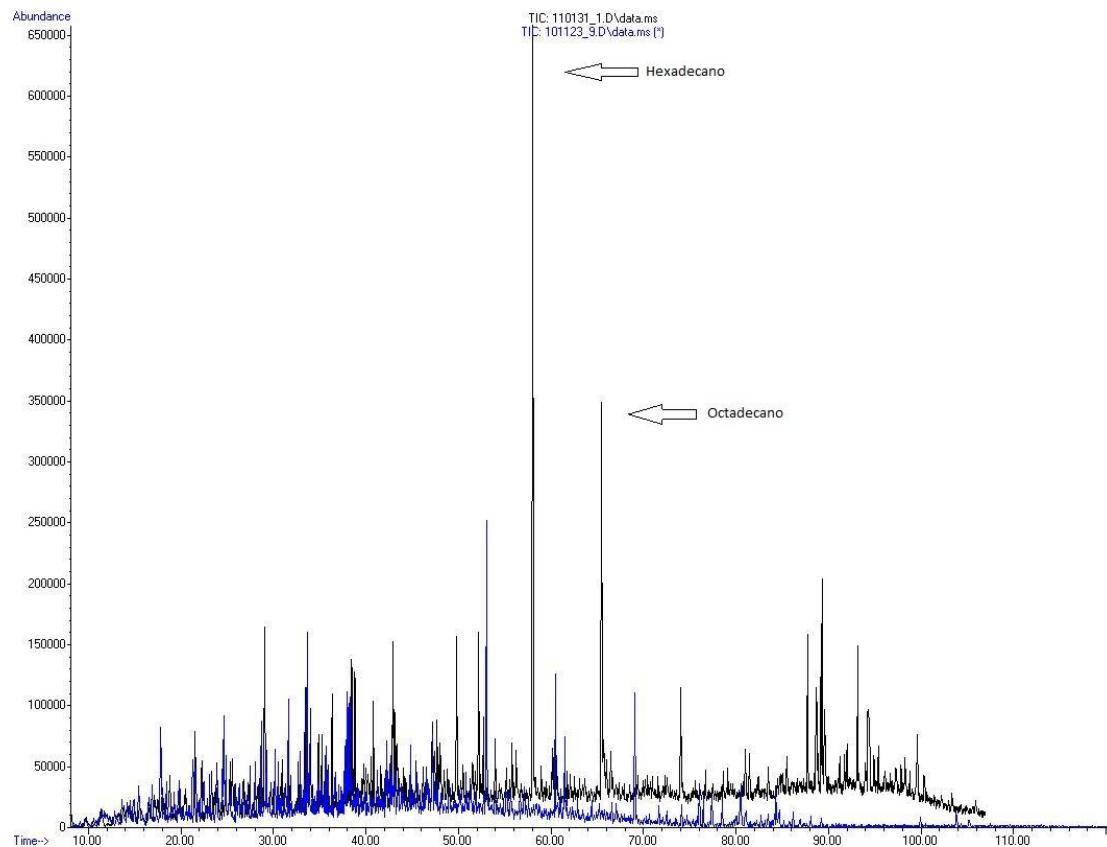


Figura V.29. Cromatograma de los compuestos eluidos del líquido obtenido a temperaturas elevadas

Como puede observarse en los cromatogramas se obtiene una buena repetitividad de las muestras. En la Figura V.28 (a temperaturas bajas) se observa que el compuesto más abundante es el pentadecanonitrilo, un alifático nitrogenado, con un tiempo de retención de aproximadamente 60 min. También existe abundancia de otros alifáticos nitrogenados como el heptadecanonitrilo y los esteroídes, que son compuestos pesados de cadena larga.

Por otro lado, en la Figura V.29 (a temperaturas altas) el compuesto más abundante es el hexadecano con un tiempo de retención de 58 minutos.

#### **V.2.3.3 Estudio de la fase acuosa del líquido de pirólisis**

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

Se trata de la fase mayoritaria siendo su principal componente el agua, su uso como combustible se descarta por sí mismo. Esta fase tiene un fuerte carácter básico, fundamentalmente debido a la presencia de compuestos nitrogenados como puede ser el amoníaco. La composición de la fase acuosa no ha sido muy estudiada. Por bibliografía se conoce que tiene gran cantidad de agua y una concentración de amoníaco de 39000 mg/l. Por su poder calorífico esta fase, esta fase no resulta interesante como combustible, pero se podría utilizar para la obtención de productos químicos de valor añadido tipo fertilizantes o aminoazúcares.

##### ***A. Contenido en agua***

El agua presente en la muestra está distribuida en las dos o tres fases que la forman tal como afirman García-Pérez et al (2006) [97]. La primera de ellas, la fase acuosa, es mayoritaria y suele tener un contenido en agua en torno al 70 %

El contenido en agua de la fase acuosa se presenta en la Tabla V.19

Tabla V.19 Contenido en agua de la fase acuosa

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>echo</sub> [cm]	C <sub>A<sub>fa</sub></sub> [% peso]
1	450	400	0(100% arena)	10	68,51
2	550	500	0(100% arena)	10	70,36
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	78,12
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	81,45
Desviación Estándar					2,35
Coeficiente de Variabilidad					2,89
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	80,89
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	78,58
Desviación Estándar					1,63
Coeficiente de Variabilidad					2,08
7	450	400	97,3 + arena 50%	10	70,67
8	550	500	97,3 + arena 50%	10	76,17
9	450	400	194,6	10	75,77
10	550	500	194,6	10	65,16
11	450	400	253	13	86,82

Tal y como se observa en la tabla, el contenido en agua de esta fase es elevado en comparación con el de la fase orgánica anteriormente comentada. Estos valores explican la solubilidad de esta fase en agua así como su miscibilidad. La fase acuosa se trata de una sustancia con compuestos polares. Por los datos obtenidos no se ve una tendencia del contenido en agua de la fase acuosa con respecto a las condiciones operacionales.

***B. Densidad***

A continuación en la tabla V.20 se presentan los datos de densidad de la fase acuosa a  $T^a=32^\circ\text{C}$

Tabla V.20 Densidad de las fases acuosas

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	$\rho_{fa}$ [kg/dm <sup>3</sup> ]
1	450	400	0 (100% arena)	10	1,05
2	550	500	0 (100% arena)	10	1,05(f.superior)
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	1,01
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	1,03
Desviación Estándar					0,01
Coeficiente de Variabilidad					1,37
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	1,04
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	1,04
Desviación Estándar					0
Coeficiente de Variabilidad					0
7	450	400	97,3+50% arena	10	1,03
8	550	500	97,3+50% arena)	10	1,04
9	450	400	194,6	10	1,03
10	550	500	194,6	10	1,03
11	450	400	253	13	1,03

a)b) Repeticiones.

Tal y como puede observarse en la tabla, todos los valores poseen una densidad cercana a la del agua (1Kg/dm<sup>3</sup>), lo que hace que esta fase sea prácticamente miscible en agua.

***C. .pH y contenido amoniacial***

Dentro de las dos fases en las cuales se ha separado el líquido de pirólisis, de estudios bibliográficos previos es conocido que el mayor contenido en compuestos nitrogenados se halla en la fase acuosa. El contenido en NH<sub>3</sub> de la fase inferior se ha determinado mediante análisis en disolución por titulometría con destilación previa. El procedimiento experimental que se lleva a cabo en el laboratorio se ha explicado en el anexo IV:

En la Tabla V.21 que se muestran los valores de pH y de contenido amoniacal.

Tabla V.21. Valores de pH y contenido amoniacal

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad catalizador [g]	H <sub>echo</sub> [cm]	pH	Contenido amoniacal [mg/l]
1	450	400	0 (inerte)	10	9,2	45000
2	550	500	0(inerte)	10	9,1(f.inferior)	47250
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	9,56	51300
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	9,63	51410
Desviación Estándar					0,05	77
Coeficiente de Variabilidad					0,51	0
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	9,77	58050
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	9,69	57982
Desviación Estándar					0,06	48
Coeficiente de Variabilidad					0,58	0
7	450	400	97,3(diluido)	10	9,72	54230
8	550	500	97,3(diluido)	10	9,80	56210
9	450	400	194,6	10	9,72	57600
10	550	500	194,6	10	9,43	49320
11	450	400	253	13	9,32	48600

a)b) Repeticiones.

Como se puede observar en la tabla V.21, el valor del pH de la fase acuosa toma unos valores entre 9 y 10. Estos valores se aproximan al valor de pH 9 determinado por Domínguez et al [39] en las fases acuosas del condensado recogido en la pirólisis de lodo húmedo a altas temperaturas (1000°C). Se trata de un valor de pH básico. Es debido a la presencia en el líquido de gran cantidad de compuestos nitrogenados, como el amoníaco [36]. Esto no suele ser lo normal en líquidos de pirólisis de biomasa de origen forestal donde el valor del pH suele indicar cierta acidez.

De un modo gráfico se observa en la Figura V.30

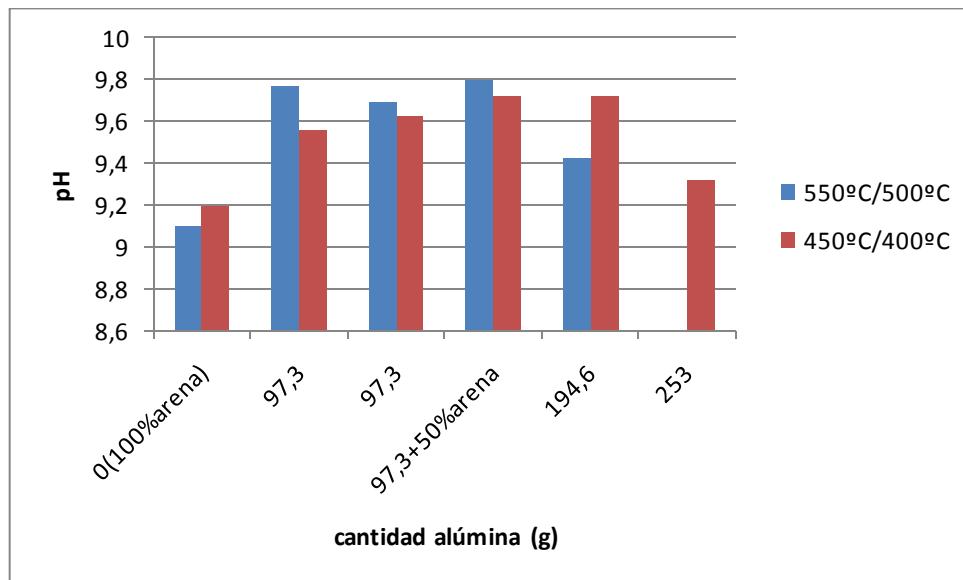


Figura V.30 Representación del pH influenciado por la cantidad de catalizador y la temperatura

Es de destacar que el valor del pH es mayor en los experimentos realizados con catalizador que en los experimentos en los que sólo se usa la arena, lo cual hace pensar que el uso del catalizador favorece la presencia de compuestos nitrogenados en la fase acuosa. Esta tendencia se observa a ambas temperaturas. No obstante, al usar mayor cantidad de catalizador (si pasamos de una cantidad de 97,3 g a 194,6 g de alúmina), el valor del pH disminuye.

Si se representa la influencia de la cantidad de alúmina y la temperatura con el contenido amoniacoal, se obtiene la Figura V.31:

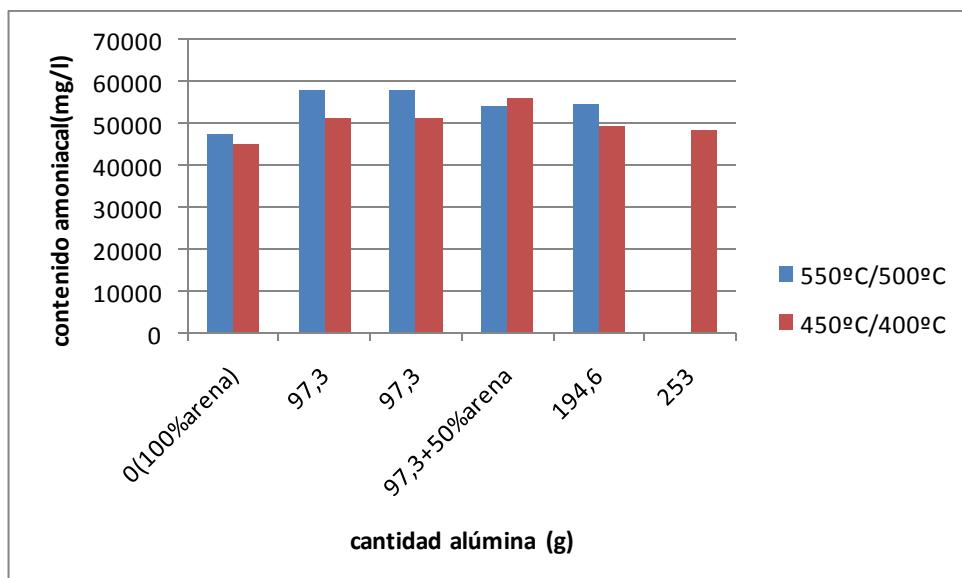


Figura V.31 Representación del contenido amoniacoal influenciado por la cantidad de catalizador y la temperatura

Tal y como se observa en la Figura V.31, el contenido amoniacal sigue la misma tendencia que el pH, es decir, aumenta al introducir la alúmina en el lecho, pero disminuye cuando se usa más catalizador( se pasa de usar 97,3 g a 194,6 g). Esta tendencia se observa a ambas temperaturas. Además, en general, a mayor valor del pH, mayor contenido amoniacal. Esto es una tendencia lógica debido a que lo que da el pH básico es el contenido en amoniaco.

Como ya se ha dicho anteriormente, el contenido en  $\text{NH}_3$  de la fase acuosa no ha sido muy estudiado. Por bibliografía, se sabe que Kaminsky et Kummer [36], obtuvieron un valor de contenido en amoniaco en la fase acuosa del líquido de pirólisis de lodos obtenido en un lecho fluidizado de 38900 mg/l a una temperatura de 620°C. En nuestro caso, con el uso del catalizador, se obtiene a una temperatura inferior de 550 °C en el lecho fluidizado un valor de hasta 58000 mg/l, lo cual vuelve a ratificar que el uso del catalizador favorece la presencia de compuestos nitrogenados.

En otra investigación realizada en el GPT [40], se determinó el contenido en amoniaco de la fase acuosa procedente del líquido de pirólisis del lodo de Madrid-Sur (el usado para este Proyecto) a una temperatura de 450 °C, un valor de 28220 mg/l. en este caso, se obtiene a esa misma temperatura, con el uso de la alúmina, un valor de 51300 mg/l. se vuelve a comprobar cómo el uso del catalizador favorece la presencia de compuestos nitrogenados en esta fase.

### V.3. ESTUDIO DE LA DEPOSICIÓN DE COQUE

El cálculo del coque depositado en la gamma-alúmina no ha sido excesivamente preciso si se realiza al acabar el experimento, tal y como se ha mostrado en el coeficiente de variabilidad mostrado en la tabla V.2. Por ello se ha realizado una prueba por duplicado de variación de pesada en la mufla.

**La cuantificación por combustión en mufla** ha consistido en introducir una muestra de catalizador coquizado en mufla y calcinarla hasta 550°C para determinar la pérdida de peso que, en principio, se relacionaría con el coque quemado. Las pesadas con balanza de precisión se realizaron siguiendo siempre la misma metodología: (secado en estufa → enfriamiento en desecador → pesada inicial → calcinación en mufla → secado en estufa → enfriamiento en desecador → pesada final). En la Tabla V.22. se muestra la determinación de coque mediante la mufla y la determinación del coque realizado por diferencia de pesada con el peso de alúmina utilizado antes y después del experimento.

Tabla V.22. Determinación de coque depositado mediante la mufla y por pesada antes y tras la experimentación

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	% Coque mufla	% Coque tras exp.
1	450	400	0 (inerte)	0	0
2	550	500	0 (inerte)	0	0
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	1,36	1,50
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	1,49	1,02
Desviación Estándar				0,09	0,34
Coeficiente de Variabilidad				6,17	33,28
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	0,96	1,47
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	1,09	1,73
Desviación Estándar				0,09	0,18
Coeficiente de Variabilidad				8,43	10,63
7	450	400	97,3 (diluido)	1,10	2,55
8	550	500	97,3 (diluido)	1,30	1,32
9	450	400	194,6	2,26	2,68
10	550	500	194,6	1,72	2,98
11	450	400	253	2,13	2,50

Con los datos expuestos para una mejor extracción de conclusiones se ha decidido representar la Figura V.32, donde se representan los gramos de coque depositados por cada 100 gramos de lodo alimentados, para las dos temperaturas en el lecho fijo y para todos

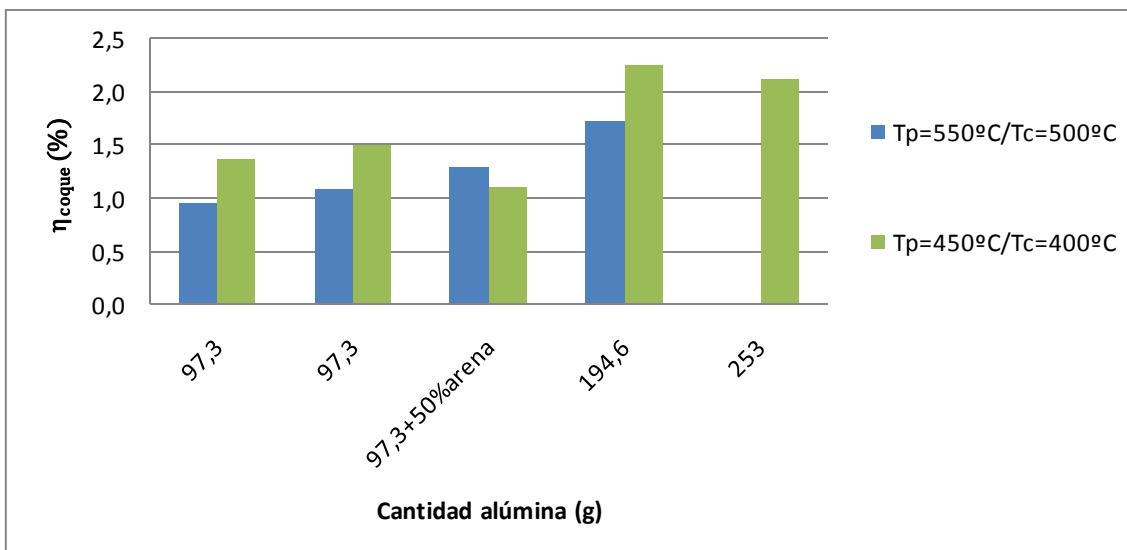


Figura V.32. Gramos de coque depositados en la gamma-alúmina para las dos temperaturas del reactor de lecho fijo catalítico.

De esta Figura se obtienen algunas conclusiones claras. La cantidad de coque aumenta ligeramente al aumentar la cantidad de catalizador. Sin embargo el coque acumulado respecto a otras publicaciones [4] no es muy grande, aspecto que puede ser un indicio de que el catalizador sufre poca desactivación por deposición de coque en el proceso. Además según la comparativa se suele cumplir que hay más deposición de coque para 400 °C que para 500°C, esto es un indicio de una mayor actividad catalítica a esta temperatura. Para los experimentos realizados a T<sub>p</sub>=550 °C y T<sub>c</sub> = 500 °C, existe un mayor craqueo térmico llegando los compuestos más divididos y con menos tendencia a reaccionar con la gamma-alúmina. La gamma-alúmina según la bibliografía consultada se muestra a su vez más receptiva y funciona mejor en torno a temperaturas de 450 °C. La cantidad de coque aumenta en ambos temperaturas al aumentar la cantidad de catalizador.

## V.4. ESTUDIO DEL WHSV

Un factor influyente igualmente en la estabilidad del catalizador y su resistencia a la desactivación es la cantidad de catalizador dispuesta para reformar el gas. Existe un parámetro que define esta relación denominado *weight hourly space velocity (WHSV)* y que relaciona el caudal mísico de gas a tratar con el peso de catalizador según la Ecuación IV.9 presente en el Anexo IV.

En el caso de este proyecto se han obtenido diferentes WHSV que han sido calculados tras cada experimento ya que dependiendo de las condiciones operacionales variaba tanto el flujo mísico de gas que entraba por el reactor de lecho fijo como los gramos de catalizador presentes en el mismo. En la tabla V.23 se muestran tanto los datos de los rendimientos de los productos más importantes como el WHSV empleado en cada experimento.

Tabla V.23. Rendimientos a cada producto del proceso de pirólisis y WHSV para cada experimento.

Nº experimento	T <sub>p</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	Cantidad alúmina [g]	H <sub>lecho</sub> [cm]	η <sub>gas</sub> [%]	η <sub>l<sub>iq</sub></sub> [%]	η <sub>char</sub> [%]	WHSV [h <sup>-1</sup> ]
3	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5,00	14,2	28,8	55,5	1,62
4	450	400	97,3 <sup>a)</sup>	5	16,7	27,5	54,8	1,61
Desviación Estándar					1,7	0,9	0,4	0
Coeficiente de Variabilidad					11,4	3,4	0,8	0,44
5	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	21,0	27,8	49,7	1,98
6	550	500	97,3 <sup>b)</sup>	5	16,7	30,4	51,2	1,74
Desviación Estándar					3,0	1,8	1,0	0,17
Coeficiente de Variabilidad					18,0	6,0	1,9	9,75
7	450	400	97,3+arena 50%	10	11,5	30,0	55,9	1,58
8	550	500	97,3+arena 50%	10	18,3	29,0	51,4	1,79
9	450	400	194,6	10	15,9	26,8	54,6	0,8
10	550	500	194,6	10	17,6	26,4	53,0	0,96
11	450	400	253	13	19,6	22,7	55,2	0,66

a)b) Repeticiones.

Para una mejor interpretación de los resultados mostrados en la tabla V.23, se muestran las Figuras V.33 y V.34 donde se puede observar la evolución de los productos del proceso de pirólisis en función del WHSV.

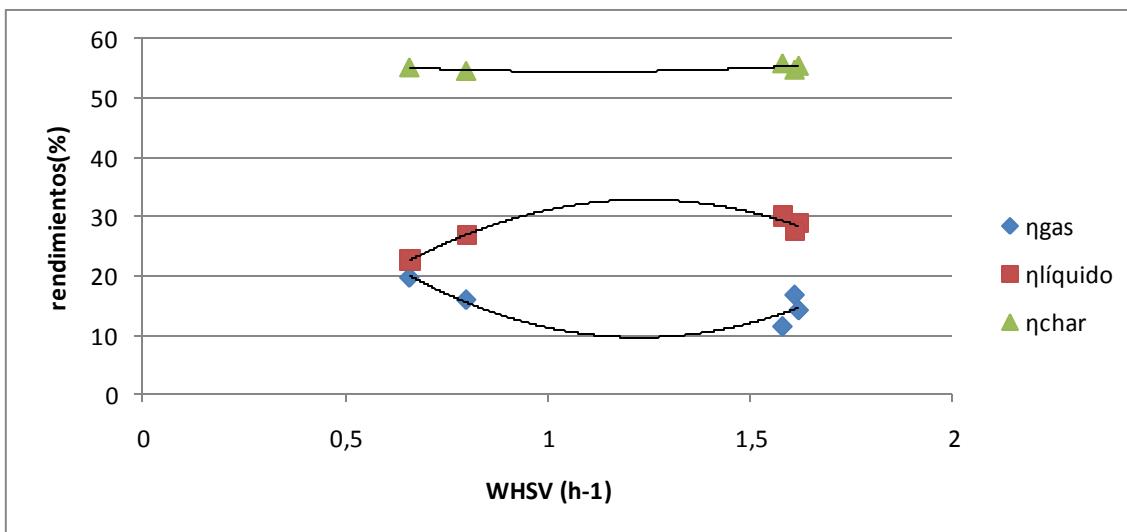


Figura V.33 Evolución de los rendimientos de los productos del proceso de pirólisis respecto al WHSV a  $T_p=450^\circ\text{C}$  y  $T_c=400^\circ\text{C}$ .

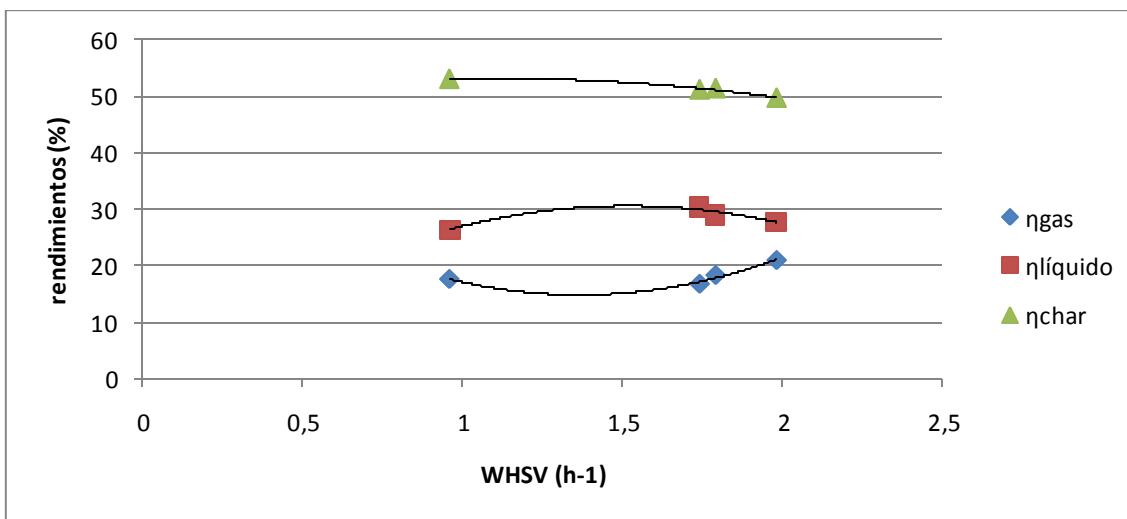


Figura V.34. Evolución de los rendimientos de los productos del proceso de pirólisis respecto al WHSV a  $T_p=550^\circ\text{C}$  y  $T_c=500^\circ\text{C}$ .

A tenor de lo visto en las Figuras, la representación del char en la misma deberían mostrar una evolución constante pues en nuestra planta experimental el uso del catalizador está fuera del lecho fluidizado que es donde se obtiene el sólido. Respecto al rendimiento a líquido se observa que el mayor rendimiento se obtiene para un WHSV alto, El rendimiento a gas por otro lado se ve afectado en mayor medida para  $T_p=450^\circ\text{C}$  que para  $T_c=400^\circ\text{C}$ , aumentando conforme el WHSV es menor. Esto concuerda con diversas investigaciones [41]. Además, se obtienen valores de WHSV entre 0,6 y 2  $\text{h}^{-1}$ , estos valores coinciden con los usados por diversos autores que realizan pirólisis catalítica en un lecho fijo [42], [4]

## V.5. ESTUDIO DEL CONTROL DIFUSIONAL

Como se ha comentado en el Anexo III se ha realizado un estudio para comprobar si en las condiciones de operación utilizadas en el reactor secundario de lecho fijo existe control de la reacción química o control de la etapa de transferencia de materia externa. Para ello, se ha realizado tres experimentos (experimento 5,6 de la tabla V.2, siendo ambos réplicas, y otro experimento al que denominamos x) en las mismas condiciones de temperatura en ambos reactores ( $T_p=550^{\circ}\text{C}$  y  $T_c=500^{\circ}\text{C}$ ), flujo de nitrógeno ( $4,4 \text{ dm}^3\text{c.n./min}$ ), caudal de sólido alimentado ( $6 \text{ g/min}$ ) y una cantidad de catalizador de  $97,3 \text{ g}$ . La única diferencia entre dichos experimentos ha sido la introducción en el X de un volumen muerto en el interior del reactor reduciendo el área de paso y de este modo provocando un aumento de la velocidad de gas. Al aumentar la velocidad del gas, aumenta el coeficiente de transferencia de materia y, si se está en una zona de control de la difusión externa, disminuye su efecto. En otras palabras, si no existe control de la difusión en ambos experimentos se deberían obtener los mismos resultados, ya que se trabaja en las mismas condiciones (temperatura, concentración de los gases, diámetro, etc.). En la Figura V.35 se muestra los rendimientos a los distintos productos obtenidos en estos dos experimentos

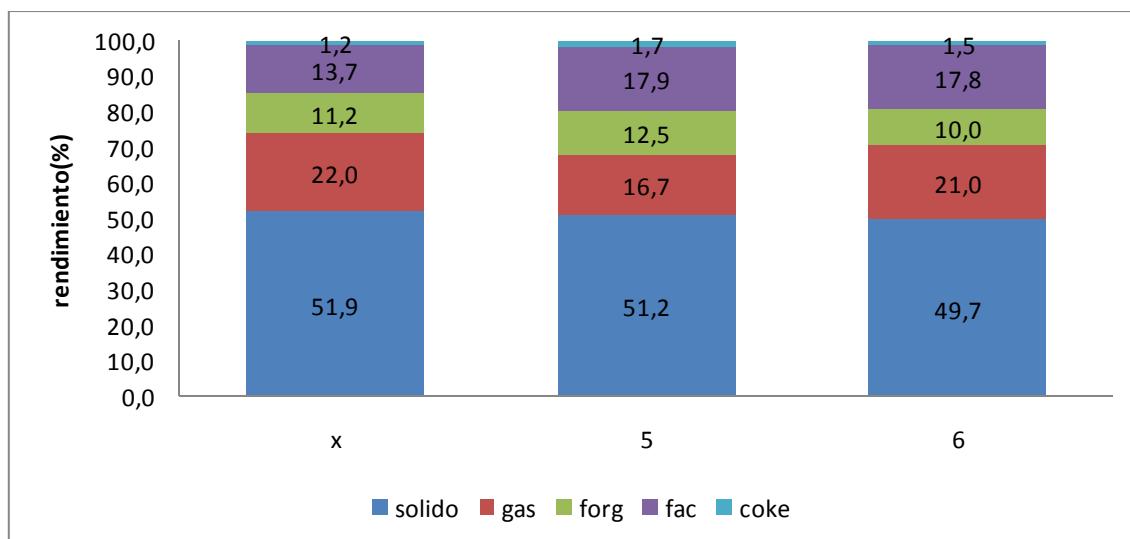


Figura V.35. Rendimiento (%) en peso) a los distintos productos de la reacción en los experimentos con y sin volumen muerto en el interior del reactor de lecho

Como puede observarse en la Figura V.35, el rendimiento a char de ambos experimentos es muy similar, lo que indica que la etapa de pirólisis en el lecho fluidizado se comporta de forma repetitiva.

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

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