

Memoria

**Estudio experimental sobre la
aplicación de materiales sólidos
obtenidos mediante pirólisis de harinas
cárnicas para la limpieza de un gas de
gasificación**

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Harinas cárnicas.....	3
2.2. Procesos termoquímicos.....	5
2.2.1. Pirólisis.....	5
2.2.2. Gasificación.....	5
2.2.3. Char y Cenizas de harinas cárnicas.....	6
2.3. Desulfuración	8
2.3.1. Compuestos de calcio.....	9
2.3.2. Óxidos metálicos	9
2.3.3. Sólido carbonoso (char)	10
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	12
3.1. Materiales	12
3.1.1. Materiales adsorbentes	12
3.1.2. Gas sintético.....	14
3.2. Sistema experimental	14
3.3.1. Elección de las condiciones de operación.....	15
3.3.2. Cálculo del error de la planta.....	17
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	18
4.1. Reproducibilidad de la planta	18
4.2. Reacciones que tienen lugar y cálculo del % de retención	19
4.3. Resultados de los experimentos realizados con los chares obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado y sus cenizas.....	21
4.4. Resultados de los experimentos realizados con los chares obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente y sus cenizas	34
4.5. Resultados del experimento realizado con carbón activo procedente de pirólisis	39
4.6. Comparación capacidad desulfurante materiales	40
5. RESUMEN Y DISCUSIÓN.....	42
6. CONCLUSIONES.....	44
7. TRABAJOS FUTUROS	46
8. BIBLIOGRAFÍA.....	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Análisis inmediato y elemental, superficie específica de los chares de pirólisis en lecho fluidizado.....	12
Tabla 2: Superficie específica de las cenizas obtenidas de los chares de la planta con lecho fluidizado.	13
Tabla 3: Análisis inmediato chares procedentes pirólisis planta agitada mecánicamente.	13
Tabla 4: Superficie específica cenizas.....	13
Tabla 5: Composición gas patrón	14
Tabla 6: Error de la planta.....	17
Tabla 7: Reacciones de formación de sulfuros.....	19
Tabla 8: Reacciones de equilibrio en la gasificación	19
Tabla 9: Reacciones de hidrocarburos en el gas	19
Tabla 10: Condiciones de operación pirólisis con lecho fluidizado	31
Tabla 11: Superficies específicas $\text{char}_{\text{FL}, 1}$ y $\text{char}_{\text{FL}, 3}$	32
Tabla 12: Análisis inmediato y elemental del $\text{char}_{\text{FL}, 1}$ y del $\text{char}_{\text{FL}, 3}$	32
Tabla 13: Superficie específica de las cenizas $_{\text{FL}, 2}$ y de las cenizas $_{\text{FL}, 3}$	33
Tabla 14: Superficie específica de las cenizas con distintas velocidades de agitación mecánica.....	37
Tabla 15: Composición chares obtenidos a diferente velocidad de agitación.....	37
Tabla 16: mg S retenidos/g de sólido con distintos materiales y temperaturas	40
Tabla 17: mg S retenidos/g de cenizas con distintos materiales y temperaturas	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Esquema de la planta de desulfuración de un gas de gasificación.....	14
Figura 2: Retención %H ₂ S Cen _{FL, 1} a 900°C y a distintos caudales.....	16
Figura 3: Retención %H ₂ S Cen _{FL, 1} a 700°C y a distintos caudales.....	16
Figura 4: Reproducibilidad planta. Lecho: Dolomita 900°C 50 mLN/min	18
Figura 5: % Retención del H ₂ S con un lecho formado por la muestra Char _{FL, 1}	21
Figura 6: %Vol. C ₂ H _m . Lecho: Char _{FL, 1}	22
Figura 7: %Vol. CO ₂ . Lecho: char _{FL, 1}	23
Figura 8: %Vol. CO. Lecho: Char _{FL, 1}	24
Figura 9: %Vol. H ₂ . Lecho: Char _{FL, 1}	24
Figura 10: %Vol. CH ₄ . Lecho: Char _{FL, 1}	25
Figura 11: % retención S. Lecho: Cenizas _{FL, 1}	26
Figura 12: %Vol. H ₂ . Lecho: Cenizas _{FL, 1}	26
Figura 13: %Vol. CO. Lecho: Cenizas _{FL, 1}	26
Figura 14:%Vol. C ₂ H _m . Lecho: Cenizas _{FL, 1}	27
Figura 15: %Vol. CO ₂ . Lecho: Cenizas _{FL, 1}	27
Figura 16: %Vol. CH ₄ . Lecho: Cenizas _{FL, 1}	27
Figura 17: Comparación char _{FL, 1} y cen _{FL, 1} a distintas temperaturas	28
Figura 18: Ampliación figura 19.....	28
Figura 19: % Retención S. Lecho: cenizas _{FL, 2}	29
Figura 20: % Retención S. Lecho: char _{FL, 2}	30
Figura 21: %Retención S. Lecho: cenizas _{FL, 3}	30
Figura 22: % Retención S. Lecho: char _{FL, 3}	30
Figura 23: Comparación chares % Retención S	31
Figura 24: Comparación cenizas % Retención S.....	33
Figura 25: % Retención S. Lecho: Cen _{MEC, 11} y Cen _{MEC,9}	34
Figura 26:% Retención S.Lecho: Char _{MEC, 11} y Char _{MEC, 9}	34
Figura 27: % Retención S. Lecho: Cen _{MEC,1} y Cen _{MEC,3}	34
Figura 28: %Vol. H ₂ . Lecho: Cen _{MEC, 11, 9, 1,3}	35
Figura 29: %Vol. CO. Lecho: Cen _{MEC, 11, 9, 1,3}	35
Figura 30: %Vol. CO ₂ . Lecho: Cen _{MEC, 11, 9, 1,3}	35
Figura 31: %Vol. CH ₄ . Lecho: Cen _{MEC, 11, 9, 1,3}	35
Figura 32: %Vol. C ₂ H _m . Lecho: Cen _{MEC,11,9,1,3}	36
Figura 33: %Retención S. Lecho: Cen _{MEC, 1} y Cen _{MEC, 2}	37
Figura 34: %Retención S. Lecho: Cen _{MEC, 8} y Cen _{MEC, 11}	37
Figura 35: % Retención S. Lecho: Cen _{MEC, 3} y Cen _{MEC 11}	38
Figura 36: % Retención S. Lecho: Cen _{MEC, 1} y Cen _{MEC, 9}	38
Figura 37: % Emisiones con carbón activo	39

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente Proyecto Fin de Carrera que lleva por título "Estudio experimental sobre la aplicación de materiales sólidos obtenidos mediante pirólisis de harinas cárnicas para la limpieza de un gas de gasificación", ha sido desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza, en las instalaciones del I3A (Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón).

Tras la aparición de la Encefalopatía Espongiforme Bovina ("mal de las vacas locas") en el año 2000, los subproductos animales que se destinaban a la producción de alimento para ganado, han pasado a ser un importante residuo en Europa en general y, en España en particular. Tras el tratamiento oportuno, estos residuos animales se transforman en harinas cárnicas.

En España se generan anualmente en torno a 400.000 toneladas de harinas cárnicas que son quemadas en cementeras o depositadas en vertedero.

Se estudian maneras de valorizar este nuevo residuo, y entre ellas encontramos diferentes aplicaciones: inmovilizar metales pesados, fertilizante (1)(2)(3)(4)(5), o como combustible en proceso termoquímicos (6)(7)(8)(9)(10)(11)(12)(13).

El Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza está investigando la valorización energética las harinas cárnicas mediante procesos de pirólisis y co-gasificación con carbón.

El producto principal de la gasificación de cualquier material carbonoso es un gas combustible que debe ser acondicionado en etapas de limpieza para su posterior uso, tanto por razones medioambientales (límites de emisión de SO₂), como por la posterior aplicación de ese gas combustible (por protección de equipos, por ser usado en células de combustible...)

La tendencia para limpiar este gas es el uso de métodos desulfurantes en frío, pero conlleva una pérdida de energía y complica el tratamiento. Se están realizando diversos estudios sobre los posibles materiales que pueden ser usados en la limpieza de estos gases: óxidos metálicos, dolomita, caliza o sorbentes compuestos (14) (15)(16)(17)(18)(19).

Es de esta última vía de investigación de donde surge el presente proyecto, de la necesidad de desulfurar los gases emitidos en estos procesos termoquímicos, y la incógnita de si es viable utilizar el sólido obtenido en la pirólisis o las cenizas de estos sólidos (chares o cenizas de las harinas cárnicas) como material desulfurante. Esto implicaría un importante ahorro en materiales desulfurantes comerciales.

En este contexto, se citan los objetivos específicos perseguidos en este proyecto:

- Caracterización de los materiales a utilizar en los experimentos (análisis elemental_inmediato, análisis de cenizas, superficie específica, difracción de rayos X etc.)
- Realización de experimentos en una planta a escala de laboratorio para evaluar la capacidad de retención de H₂S del char procedente de pirolisis de harinas cárnicas y de sus cenizas. Para ello se utilizará char producido a distintas temperaturas de pirolisis y a partir de harinas cárnicas de dos procedencias distintas con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de pirolisis y de la composición de las harinas sobre la capacidad de retención de H₂S del char y de sus cenizas.
- Evaluación la capacidad de adsorción de los chares y las cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas en un intervalo de temperaturas y caudal determinados. Comprobar si existe efecto de la temperatura en esa capacidad, y comparar dicha capacidad con la que tienen los materiales comerciales (en este caso, dolomita).
- Desarrollar las conclusiones alcanzadas con este proyecto.

La presente memoria se estructura de la siguiente manera: tras este apartado introductorio, en el apartado Antecedentes se describe el contexto en el que se encuadra el proyecto, presentando la problemática de las harinas cárnicas, las opciones de valorización termoquímicas (pirólisis y gasificación), y los distintos métodos de desulfuración.

A continuación, en el apartado de Método Experimental, se describen los sistemas experimentales utilizados, y en el apartado Análisis de Resultados se muestran los resultados obtenidos durante la experimentación y la discusión de los mismos.

Finalmente, se exponen las conclusiones del proyecto y se plantean posibles trabajos futuros en la misma línea de investigación como continuación a este proyecto. La memoria se acompaña de una serie de anexos que amplían la información necesaria facilitando la comprensión de la misma.

2. ANTECEDENTES

Antes de este estudio experimental, se ha realizado una revisión bibliográfica sobre la problemática que han generado en los últimos años las harinas cárnicas, los diferentes procesos termoquímicos viables en la valorización energética de las mismas y los posibles sólidos que pueden ser utilizados para la desulfuración en caliente de corrientes gaseosas.

2.1. Harinas cárnicas

Las harinas cárnicas antiguamente se usaban como complemento alimenticio para el ganado, pero tras diversos brotes de TSE (enfermedades espongiformes transmisibles) se comenzó a restringir.

Para que los materiales de riesgo bajo (los de riesgo alto y medio son incinerados) puedan transformarse en harinas cárnicas y se les pueda valorizar o depositar en vertederos, hay que realizar un tratamiento (133⁰C a P>3 bar durante 20 minutos) que busca inactivar el prión responsable de la enfermedad.

En la Unión Europea la producción de harinas cárnicas supera los 3,5 millones de toneladas al año, con lo que se plantea un gran problema con la gestión de este residuo.

Actualmente, estas harinas, convertidas en residuo, se depositan en vertederos o se incineran. El depósito en vertederos implica el pago de la tasa correspondiente por su depósito controlado.

Otra opción sería la valorización energética, puesto que la proporción de cenizas es similar a la de los combustibles habituales, junto con su poder calorífico medio (entre 17 y 20 MJ/kg), hace que sea viable su valorización energética. Además es una gestión atractiva de desechos industriales y municipales ya que se reduce el volumen del desecho entre un 70 y un 90% (20).

Las opciones manejadas habitualmente son la combustión y la incineración, ya que no se necesitan grandes modificaciones en las plantas ya existentes. Pero no cuentan con mucha aceptación social al ser consideradas como medioambientalmente nocivas por la emisión de dioxinas y furanos, y porque no se obtiene nada, simplemente se quema un residuo.

La incineración de residuos está prohibida por ley en Aragón, así que la empresa encargada de la gestión de subproductos animales, SIRASA (Sociedad de Infraestructuras Rurales de Aragón S.A), recoge los subproductos, los transforma en harinas y más tarde son llevados a otras comunidades autónomas para su aprovechamiento energético. Con lo que no sólo no se obtienen beneficios del residuo, sino que cuesta dinero su procesado (transporte, depósito...).

Se está comenzando a investigar nuevos tratamientos termoquímicos para valorizar las harinas, entre los que se encuentra la pirólisis y la gasificación, que además energéticamente son más eficientes que la combustión.

2.2. Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos de conversión de biomasa en energía o combustibles son aquellos en los que hay implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. La pirólisis y la gasificación son dos alternativas que se están estudiando como métodos para valorizar residuos.

2.2.1. Pirólisis

La pirolisis consiste en un calentamiento en una atmosfera sin oxígeno, de manera que la mayoría de las sustancias orgánicas se descomponen por craqueo térmico y reacciones de condensación en fracciones gaseosa, sólida y líquida, siendo este proceso altamente endotérmico. La pirolisis comienza alrededor de los 250 °C y llegándose a ser prácticamente completa alrededor de los 550 °C.

La mayor ventaja de la pirolisis es que un sustrato carbonoso puede transformarse en tres fracciones que son las siguientes:

- Gas no condensable: es un gas cuyo poder calorífico es función del material de partida.
- Líquido combustible (aceite o alquitrán): que puede ser utilizado como combustible pero cuyas propiedades dependen del material pirolizado.
- Un char: es el residuo sólido carbonoso.

Este sólido presenta los mismos metales que había en las harinas cárnicas iniciales, pero su concentración en metales es mayor debido a que este sólido ha perdido el material volátil y parte del carbono fijo en el proceso termoquímico(1). Podría ser empleado en co-combustión con carbón u otros combustibles, o bien ser usado como fertilizante para enriquecimiento del suelo (alto contenido en NPK), como aditivo para el cemento (sin que su contenido en metales represente un problema) o asfalto de la carretera, o como adsorbente.

Puesto que este es el material con el que se trabaja en el presente proyecto, posteriormente en esta memoria se hablará más de sus características y aplicaciones.

2.2.2. Gasificación

La gasificación implica la combustión parcial de un fuel carbonoso o de hidrocarburos para generar un gas combustible compuesto en su mayoría por CO, CO₂, H₂ y N₂ (este último, en el caso de que se emplee aire como fuente de O₂).

Dependiendo del agente gasificante, se obtendrá un gas con diferentes propiedades y distintas aplicaciones.

Como ventaja cabe reseñar que es más limpia y eficiente para la producción de energía que la combustión de combustibles sólidos. El gasificador es básicamente un incinerador, pero operando bajo condiciones reductoras.

El hecho de utilizar atmósferas reductoras (tanto en pirólisis como en gasificación), hace que se reduzcan las emisiones de dioxinas y furanos (ya que su producción está desfavorecida).

Además el N presente en las harinas tiende a formar NH_3 y amonio (gracias al elevado porcentaje en volátiles), siendo ambos dos buenos inhibidores de los furanos y dioxinas, lo que ayudaría aún más a que haya menos emisiones de PCDD/F que en la incineración o combustión de otros residuos (como lodos, desechos municipales o combustible derivado de residuos) (7)(9).

Para que el gas de gasificación pueda ser utilizado en posteriores aplicaciones, debe someterse a un proceso de limpieza para eliminar los posibles contaminantes como NO_x , Cl o SO_2 . Sin embargo, el objetivo de este proyecto es evaluar la eliminación de uno de los compuestos en concreto, el H_2S .

Se ha encontrado bibliografía que explica cómo se desulfura un gas de gasificación con sorbentes de dolomita o caliza (21) (15) (22), o con sorbentes con óxidos metálicos (19)(14). De los posibles métodos de eliminación se habla más detalladamente en el apartado 2.3.

2.2.3. Char y Cenizas de harinas cárnicas

Además de los correspondientes productos principales, en ambos procesos termoquímicos se produce un residuo sólido carbonoso, denominado char.

Gracias a su contenido en compuestos de fosfatos cálcicos: mayoritariamente apatita ($\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)]_3$), o whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), en varios estudios se habla de sus potenciales aplicaciones (3):

- Fertilizantes para el suelo en agricultura.
- Fuente de fosfatos en la industria (para la producción de ácido fosfórico por ejemplo).
- Retención de metales pesados tanto en aguas residuales como en suelos contaminados. Se ha visto que precipitan en formas minerales que son menos lixiviables.
- Como materiales adsorbentes: en el presente proyecto evaluaremos la capacidad de estos charres y sus cenizas para retener H_2S .

Además, las cenizas que se generan podrían ser depositadas en vertederos sin tratamiento adicional (7), ya que tienen menor (2) cantidad de elementos peligrosos que otros residuos de desechos incinerados como lodos de depuradora o residuos sólidos urbanos.

Se ve un aumento en las cantidades de cloro y de los niveles de sulfatos solubles en ellas, pero sin que se llegue nunca a los límites de lixiviación.

En todo caso, son menos lixiviables y su lixiviado menos ecotóxico que respecto a las harinas cárnicas iniciales, ya que las proteínas solubles han sido destruidas (7).

2.3. Desulfuración

Se desea eliminar el H₂S presente en el gas de gasificación, ya que al ser quemados, los sulfuros pasan a ser SO_x, contaminante ambiental cuyas emisiones están fuertemente legisladas.

En el anexo A.3 se adjuntan diferentes tablas con los valores límites de emisiones en la legislación por razones medioambientales o dependiendo de la aplicación posterior del gas de gasificación.

Los compuestos sulfurados pueden ser separados mediante reacción química para mejorar la separación o descomponiéndolos antes de la separación.

Podemos diferenciar los métodos de desulfuración según sean en caliente o disminuyendo la temperatura del gas:

- Métodos húmedos: mediante una corriente de agua que retiene el SO₂. Están muy instalados, pero desde un punto de vista térmico son muy ineficientes. Por otro lado presentan otra desventaja y es que se producen residuos lodosos.
- Métodos secos: Estos métodos parecen tener más eficiencia y potencial, pero se deben mejorar la actuación de los sorbentes por encima de los 400 °C. Los sorbentes utilizados son inorgánicos (con estructuras micro porosas) o metálicos (17)(18).

Estos métodos se van a explicar más en profundidad a continuación.

Un sorbente ideal debe presentar las siguientes características: tener una alta capacidad de adsorción por el compuesto, altas cinéticas de adsorción, y resistencia al desgaste y a la sinterización. Se necesita una elevada área superficial (18) y también es interesante la posibilidad de regeneración.

La desulfuración a elevadas temperaturas puede ser llevada en el propio reactor de gasificación (in situ) o después de dicho reactor. En el tratamiento dentro del reactor se suelen emplear materiales de calcio, estroncio o bario los cuales no son fácilmente regenerables, siendo su mayor desventaja la producción de grandes cantidades de sólidos residuales.

2.3.1. Compuestos de calcio

Los adsorbentes de calcio como la dolomita o la calcita son relativamente baratos y pueden ser usados en condiciones tanto reductoras como oxidantes siendo más efectivos en condiciones reductoras (23).

Los materiales calcinados retienen mejor (el 80%-90% del calcio es convertido a CaS en el caso de la dolomita y la calcita calcinadas mientras que con sulfatación directa, sin calcinar, está en torno al 20%) (24).

La temperatura a la que han sido calcinados los materiales tiene mucha influencia en sus capacidades para retener sulfuro (se necesitan temperaturas elevadas)(14).

Presentan las desventajas de no ser regenerables (con lo que se obtiene gran cantidad de residuos) y el CaS (formado en el caso de la dolomita) no es estable, así que hay que tratarlo (se debe oxidar) antes de depositarlo(14).

2.3.2. Óxidos metálicos

Las reacciones que tienen lugar son la formación de sulfuros en atmosfera reductora (las reacciones se encuentran en el apartado de resultados, tabla 7).

Los óxidos metálicos como materiales desulfurantes presentan diferentes desventajas: hay problemas al trabajar con ellos a altas temperaturas (sinterización) y no se sabe a ciencia cierta si duran todo el ciclo. Además retienen el H₂S al formar sulfuros metálicos, así que requieren regeneración.

Los sorbentes pueden estar formados por diferentes compuestos:

- Óxidos de zinc: es el más favorable termodinámicamente a la sulfatación, pero en atmosferas reductoras por encima de los 600 °C se reduce.

Se ha probado el carbón activado cargado de Zinc Ferrita, y se ha comprobado su mayor eficiencia debido a su estructura macro porosa en de la superficie, además, pueden ser regenerados sin problemas.

- Óxidos de cobre: presentan favorables condiciones termodinámicas a la desulfuración y una alta adsorción bajo atmosferas oxidantes.

Pero no funcionan bien ya que se forma capa de sulfuro que los desactiva rápidamente, así que es mejor utilizarlo en combinación con SiO₂ o zeolitas.

- Óxido de hierro: El potencial de desulfuración del óxido de hierro es menor, debido a la severa decrepitación del sorbente por la excesiva reducción y la formación del ion carbida, por encima de los 550 °C.

- Óxido de cerio: Gracias a su reducibilidad, son sorbentes regenerables, que encima proporcionan directamente el sulfuro retenido como sulfuro elemental. Pero son muy caros.

- Sorbentes mixtos: Se están estudiando sorbentes mixtos con óxidos, que mejoren las capacidades de adsorción (aumenten la superficie específica), pero a la vez hagan más estables a los sorbentes(19).

2.3.3. Sólido carbonoso (char)

Como antes se ha explicado, el sólido carbonoso se trata y es utilizado como soporte de catalizadores. Pero este sólido carbonoso también podría ser utilizado como sorbente por sí mismo.

Gracias a sus micro y meso poros, que tienen un alto número de poros, adsorben mejor el H₂S que los materiales que tienen solo con microporos y que poseen una elevada superficie específica.

Se produce una fisisorción (a diferencia de en los sorbentes metálicos donde ocurre quimisorción) con lo que está favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo a 473 K se produce un máximo en la retención que podría ser explicado, porque a pesar de disminuir la fisisorción, la temperatura elevada favorece la difusión interna del H₂S en los micro-meso poros. Es necesaria la regeneración.

Concretamente con el sólido carbonoso procedente de las harinas cárnicas (el objeto de estudio del presente proyecto final de carrera), diversos estudios han observado su capacidad desulfuradora (12), y lo han atribuido a:

- La presencia de calcio proveniente de los huesos: los fosfatos de calcio [apatita (Ca₅[OH(PO₄)₃]), o whitlockita (Ca₃(PO₄)₂)] tienen facilidad para incorporar el sulfuro (diversos mecanismos que implican el intercambio de elementos se están estudiando: un metal podría reemplazar el calcio, o el PO₄ podría estar siendo sustituido por el SO₄)(12).
- En el caso del char, por la estructura micro-mesoporosa que otorga el carbón activo.

Así que a bajas temperaturas podría ocurrir una fisisorción y a mayores temperaturas habrá tener una quimisorción gracias a los óxidos metálicos presentes en gran cantidad en la muestra, o al calcio de los huesos.

A pesar de todos estos estudios afirmando la capacidad de los chares de harinas cárnicas como material desulfurante, Fryda y cols. (2006), llegó a la conclusión de que los chares de harinas cárnicas no retenían mayor cantidad de SO₂, sino más bien que al meter harinas, se bajaba el ratio de carbono usado en la alimentación, y por tanto las emisiones. Las razones con lo que lo justifica, están en el anexo A.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este apartado se va a describir los materiales usados en los experimentos de desulfuración, la planta utilizada y las condiciones de operación.

Se puede consultar más información sobre las materias primas, equipos, y el procedimiento experimental seguido, en los anexos B, C y D respectivamente.

3.1. Materiales

3.1.1. Materiales adsorbentes

Tal y como se ha explicado antes, los materiales que se van a evaluar como posibles agentes desulfurantes son los chares procedentes de experimentos de pirólisis de harinas cárnicas y sus correspondientes cenizas.

Por un lado, se han utilizado chares obtenidos a partir de pirólisis en un lecho fluidizado a 480°C (Char_{LF,1}), 580°C (Char_{LF,2}) y 460°C (Char_{LF,3}) (25). En el anexo B, apartado B.1.1, se explican detalladamente las condiciones de operación a las que han sido obtenidas estas muestras. A continuación en la tabla 1 se muestra análisis inmediato, análisis elemental y superficie específica de estas muestras.

Tabla 1: Análisis inmediato y elemental, superficie específica de los chares de pirólisis en lecho fluidizado.

	Char _{LF,1}	Char _{LF,2}	Char _{LF,3}
Humedad (%peso)	1,74	2,51	2,72
Cenizas (%peso)	62,89	77,31	63,74
Volátiles	16,06	8,76	15,84
Carbón fijo (%peso)	19,31	11,42	17,7
C (%peso)	28,53	15,8	25,33
H* (%peso)	1,77	0,95	1,61
N (%peso)	2,77	2,31	4,43
S (%peso)	0,07	0,09	0,09
Al ₂ O ₃ (%peso cenizas)	0	0,04	0
CaO (%peso cenizas)	31,99	24,11	28,14
Fe ₂ O ₃ (%peso cenizas)	0,24	0,57	0,55
K ₂ O (%peso cenizas)	0,78	0,5	0,84
MgO (%peso cenizas)	0,78	0,51	0,63
Na ₂ O (%peso cenizas)	1,29	0,92	1,3
TiO ₂ (%peso cenizas)	0,01	0	0
Superficie específica(m ² /g)	33,9 ± 0,13	45,410 ± 0,10	20,4 ± 0,07

Fuente: Cascarosa y cols. (2011a)

Las superficies específicas de las cenizas obtenidas a partir de estos chares son las siguientes:

Tabla 2: Superficie específica de las cenizas obtenidas de los chares de la planta con lecho fluidizado.

	Cenizas _{LF,1}	Cenizas _{LF,2}	Cenizas _{LF,3}
Superficie específica (m ² /g)	4,15 ± 0,01	4,1 ± 0,01	3,27 ± 0,01

Las cenizas utilizadas en los siguientes experimentos han sido obtenidas a partir de los chares de pirólisis en lecho agitado mecanizado a 500°C (26). En el anexo B, apartado B.1.2, se explican detalladamente las condiciones de operación a las que han sido obtenidas estas muestras

A continuación en la tabla 3 se indica el análisis inmediato de estos chares:

Tabla 3: Análisis inmediato chares procedentes pirólisis planta agitada mecánicamente.

Nºde la muestra	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)
Char _{mec,1}	16,2	0,6	1,5
Char _{mec,2}	16,9	0,6	1,5
Char _{mec,3}	26,9	1,7	4,6
Char _{mec,8}	31,6	1,5	5,5
Char _{mec,9}	20,4	0,9	2
Char _{mec,11}	23,5	3,5	4,2

Fuente: Cascarosa y cols. (2011b)

En la tabla 4, se muestra la superficie específica de las cenizas obtenidas a partir de estos chares:

Tabla 4: Superficie específica cenizas.

	Cenizas _{mec,1}	Cenizas _{mec,2}	Cenizas _{mec,3}	Cenizas _{mec,8}	Cenizas _{mec,9}	Cenizas _{mec,11}
Superficie específica (m ² /g)	0,8 ± 0,00	0,7 ± 0,00	3,6 ± 0,01	3,7 ± 0,02	0,6 ± 0,00	4,26 ± 0,02

3.1.2. Gas sintético

En el presente Proyecto Final de Carrera, se pasa un gas sintético que simula un gas típico de gasificación de biomasa y se comprueba si el material procedente de las harinas es capaz de retener el H_2S presente.

La composición del gas sintético se muestra en la tabla 5:

Tabla 5: Composición gas patrón

compuesto	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ S	H ₂	N ₂	CH ₄	CO
% volumen	14,99	1,51	0,2	0,19	0,5	0,12	58,36	4,12	10,01

3.2. Sistema experimental

En la Figura 1 se muestra el esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de diferentes sólidos como materiales adsorbentes.

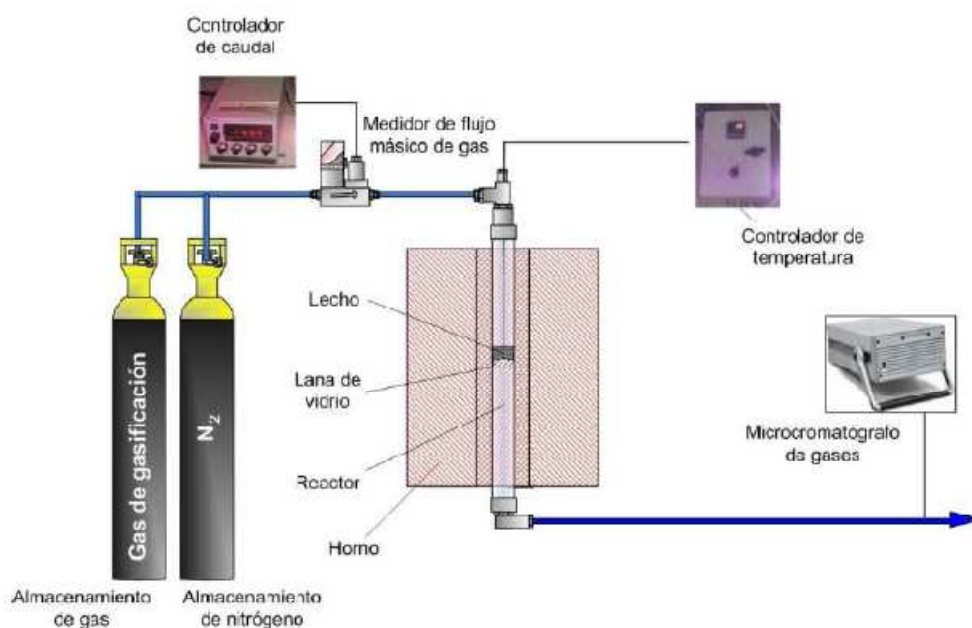


Figura 1 : Esquema de la planta de desulfuración de un gas de gasificación.

Para la realización de estos experimentos, se han utilizado dos corrientes de gases: gas patrón y nitrógeno. Antes de llegar al medidor de flujo másico, las conducciones a través de las cuales se transportan los gases, se conectan a una llave de tres vías que permite el paso al reactor de la corriente deseada.

El nitrógeno se emplea para crear una atmósfera inerte durante el calentamiento previo hasta la temperatura necesaria ($700^{\circ}C$ - $900^{\circ}C$) a la que se llevara a cabo el experimento.

Para conseguir un caudal constante de gas de gasificación durante la realización del experimento se ha empleado un medidor de flujo másico de gas por efecto térmico. El caudal deseado de gas de gasificación llega al medidor con una presión de 2 bares y sale del mismo a una presión de 1 bar.

Posteriormente llegan los gases al reactor, que es un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo. Es en él en el que se mete el gramo de muestra que hace de lecho desulfurante. En él, van a tener lugar reacciones catalíticas en discontinuo para el sólido y continuo para el gas.

El reactor está situado en el interior de un horno eléctrico, cilíndrico y de acero refractario. En el reactor se introduce un termopar de tipo k.

El gas de salida del reactor se dirige al cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (CG/TCD), en que será detectado y analizado.

3.3. Procedimiento experimental

En todos los experimentos se introduce un gramo del material desulfurante (en los experimentos en blanco no se introduce lecho) en el reactor, éste se coloca en el interior del horno y se conecta la entrada y salida del reactor con las conducciones del gas.

El tratamiento de los distintos materiales (dolomita, cenizas obtenidas a partir de los chares producidos en lecho fluidizado, cenizas obtenidas a partir de los chares producidos en lecho agitado mecánicamente y carbón activo) se explica en el anexo D.1.

Se pasa nitrógeno para tener una atmósfera inerte hasta que el reactor alcanza la temperatura a la que se llevará a cabo el experimento.

Una vez que se llega a la temperatura deseada, se cambia la posición de la llave de tres vías de manera que pase el gas patrón y mediante cromatografía se sigue durante 2 horas la composición de los gases de salida.

En el anexo D se tiene una descripción más detallada de los pasos a seguir en este procedimiento.

3.3.1. Elección de las condiciones de operación

El caudal que se hace pasar a través del lecho se fija con un controlador que regula el caudal mediante la variación del grado de apertura (%) de un medidor de flujo másico. Del proceso de calibración del medidor, se han obtenido los siguientes valores:

Caudal (mLN/min)	Apertura (%)
30	15
50	25,2
70	35,2

En el anexo D.2 se explica cómo se ha obtenido con más detalle.

Se realizaron experimentos a diferentes caudales pero manteniendo el valor del tiempo de residencia, con el objetivo de comprobar si el caudal afectaba o no al proceso de retención. Si existe una influencia del caudal en la retención, indicaría un posible efecto del control difusional en el proceso. Si por el contrario no dependen del caudal sino de la temperatura, se podría pensar en un control de la reacción química, con lo que los resultados sería extrapolables a otras plantas.

Para la elección del caudal se realizaron varios experimentos con $Cen_{FL,1}$ a 30, 50 y 70 mLN/min a la temperatura máxima de operación ($900^{\circ}C$) y a la mínima ($700^{\circ}C$). Para mantener el mismo tiempo de residencia con distintos caudales, se varió la cantidad de lecho:

Caudal (mLN/min)	Cantidad lecho (g)
50	1
30	0,6
70	1,4

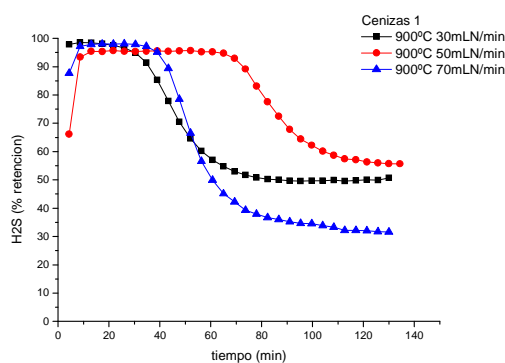


Figura 2: Retención %H₂S $Cen_{FL,1}$ a $900^{\circ}C$ y a distintos caudales

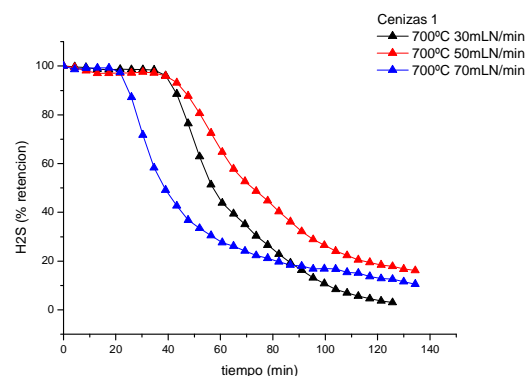


Figura 3: Retención %H₂S $Cen_{FL,1}$ a $700^{\circ}C$ y a distintos caudales

Se puede comprobar que controla la reacción química, porque la temperatura influye bastante en la velocidad de reacción: a mayor temperatura se aprecia una mayor retención.

Por otro lado, se aprecia una ligera dependencia de los resultados con la concentración y la velocidad relativa del sólido y el fluido (es decir, el caudal empleado). A 70 mLN/min se ve un comportamiento más errático en las dos gráficas, pudiendo ser atribuido a una cierta influencia de la etapa de difusión para este caudal.

Se ha elegido el caudal de 50 mLN/min para trabajar en los experimentos, puesto que tanto a la temperatura máxima como a la mínima es el que mayor % de retención presenta.

3.3.2. Cálculo del error de la planta

Además de los posibles errores que se hayan podido cometer en el desarrollo de los experimentos, toda planta experimental tiene asociado un error experimental. Para conocer dicho error se han realizado tres réplicas de cada uno de los experimentos mostrados en la tabla siguiente. Tras analizar los resultados de % de ácido sulfhídrico retenido, se realizó un análisis estadístico en el que se calculó el error en cada una de las series con una probabilidad del 95%.

En el anexo E.4 se explican los cálculos con más detalle. Los resultados obtenidos son:

Tabla 6: Error de la planta

	error planta
Cen _{FL,1} 900°C 70 mLN/min	67,5±19,62
Cen _{FL,1} 900°C 50 mLN/min	81,54±3,31
Cen _{FL,1} 900°C 30 mLN/min	73,75±12,02
Char _{FL,1} 900°C 50 mLN/min	68,41±14,14
Dolomita 900°C 50 mLN/min	97,76±0,85

Como puede verse en la tabla 6, los resultados corroboran lo que anteriormente se había deducido en la elección del caudal: a 50 mLN/min el error es menor.

En el caso del Char_{FL,1}, nos sale un error mayor que con las Cen_{FL,1} a pesar de trabajar con el mismo caudal. Esto indica que los resultados son muy variables, lo que se verá más adelante en las gráficas de los experimentos con Char_{FL,1}. Esto puede ser debido a la poca homogeneidad de la muestra.

También se puede apreciar la diferencia en la fiabilidad en el material, a misma temperatura (900°C) y caudal (50 mLN/min), para la dolomita sale mucho menor error que para las Cenizas_{FL,1}, y aún es mayor la diferencia con el Char_{FL,1}.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se expone el desarrollo de la metodología empleada en el análisis de resultados para los experimentos de desulfuración. En el anexo E se describen más detalladamente los resultados obtenidos en los diferentes experimentos.

En estos experimentos se ha estudiado la capacidad de retención del H₂S de diversos materiales catalíticos (char, cenizas, dolomita o carbón activo) y la composición de los gases tras su paso por cada lecho con el objetivo de seleccionar aquel que proporcione unos mejores resultados. Es interesante este estudio, ya que se podrá utilizar en el Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza como material desulfurante para evitar el envenenamiento de los catalizadores de níquel, siendo un material alternativo al material comercial que se está utilizando hasta ahora, la dolomita.

4.1. Reproducibilidad de la planta

En primer lugar se llevaron a cabo tres experimentos idénticos para evaluar la reproducibilidad de la planta. Para realizar estos experimentos se utilizó dolomita comercial. Tal como se observa en la figura 4, los resultados obtenidos en las tres réplicas son prácticamente idénticos con una desviación estándar de 97.76 ± 0.85 . Estos resultados aseguran que la planta tiene una buena reproducibilidad cuando el material de trabajo es dolomita comercial.

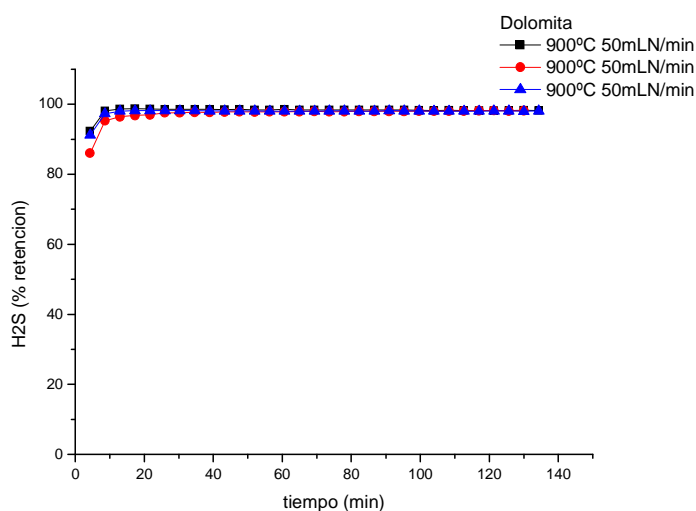


Figura 4: Reproducibilidad planta. Lecho: Dolomita 900°C 50 mLN/min

Además de evaluar la reproducibilidad de la planta, se realizó un estudio (se explica en el apartado 3.3.2) sobre el error de los resultados obtenidos.

4.2. Reacciones que tienen lugar y cálculo del % de retención

El proceso de retención de H₂S es un proceso de quimisorción, donde los óxidos metálicos presentes en el material sólido reaccionan con el H₂S presente en el gas para formar sulfuros metálicos. Esta reacción se muestra en la tabla 7.

Tabla 7: Reacciones de formación de sulfuros

Reacción	Estequiometría
Formación de sulfuros metálicos	$M_xO_y (s) + yH_2S(g) \rightarrow M_xS_y(s) + yH_2O(g)$ R.1
Oxidación catalítica de sulfuros	$HS^- (g) \rightarrow S_2(s) + H_2(g)$ R. 2

Además de esta reacción, los gases procedentes del gas sintético intervienen en distintas reacciones, algunas de las cuales se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 8: Reacciones de equilibrio en la gasificación

Reacción	Ecuación estequiometría	$\Delta H^0_{273\text{ K}}$ (KJ/mol)
Reformado en seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247,5 R.3
Intercambio (Shift)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-42,2 R.4
Boudouard	$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$	172,6 R.5
Metanación	$3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$	77,9 R.6
	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-163 R.7
Metanación (hidrogasificación)	$2H_2 + C \rightarrow CH_4$	-74,9 R.8

Tabla 9: Reacciones de hidrocarburos en el gas

Reacción	Ecuación estequiometría	$\Delta H^0_{273\text{ K}}$ (KJ/mol)
Reformado con vapor de hidrocarburos	$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n+m/2) H_2$	>0 R.9
Reformado seco	$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + m/2 H_2$	>0 R.10
Craqueo térmico	$C_nH_m \rightarrow p C_xH_y + q H_2$	>>0 R.11
Formación de carbono	$C_2H_m \rightarrow 2C + m/2 H_2$	<0 R.12

En las gráficas presentadas en los resultados, se ha representado el % de sulfuro retenido frente al tiempo para evaluar las capacidades desulfurantes de los distintos materiales y condiciones.

Los cálculos para hallar el % de sulfuro son:

El caudal de gas patrón que introducimos es 50 mLN/min. Mirando la composición de este gas patrón en el apartado 3.3, se sabe que hay un 58.6% de nitrógeno.

$$Q_{N_2} = 50 * 0.586 = 29.3 \text{ mLN} / \text{min} \text{ es el caudal de nitrógeno}$$

Como el nitrógeno es inerte en el proceso, saldrá del reactor el mismo caudal.

Para calcular el caudal total de gases a la salida, como sabemos la composición del gas de salida (composición de nitrógeno a la salida, dada por el cromatógrafo):

$$Q_{salida} = \frac{29.3}{(\% N_2)_{salida}}$$

Puesto que queremos conocer el caudal del ácido sulfhídrico en miligramos/min:

$$\dot{m}_{H_2S} = \frac{Q_{salida} \left[\frac{\text{mLN}}{\text{min}} \right] * (\% H_2S)_{salida}}{22,4 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{mLN}} \right]} * 32,06 \left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right]$$

Y para hallar el % de retención de sulfuro para cada muestra, se calcula respecto del blanco:

$$\% \text{ Retención S} = \frac{(mg \text{ S})_{blanco} - (mg \text{ S})_{muestra}}{(mg \text{ S})_{blanco}} \quad (\text{ec.1})$$

4.3. Resultados de los experimentos realizados con los chares obtenidos en la pirolisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado y sus cenizas

En este apartado se van a mostrar los resultados de los experimentos de retención de H_2S llevados a cabo con las muestras de char y sus cenizas obtenidos de la pirolisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado. Estos resultados se muestran como el % de retención de H_2S calculado tal como se ha explicado en el apartado anterior (ec.2).

4.3.1. Char_{FL,1}

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la muestra Char_{FL,1} tras los análisis llevados a cabo a 700, 800 y 900 °C. En las siguientes gráficas, se comparan estos resultados con los obtenidos al evaluar la dolomita como material desulfurante.

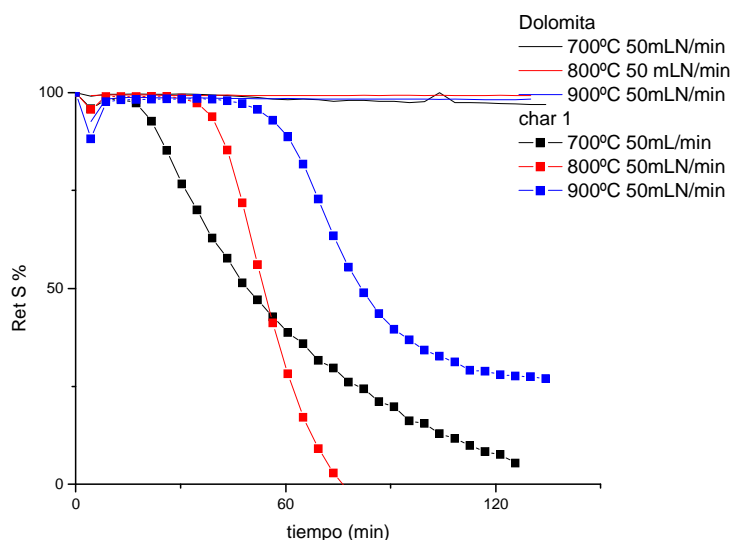


Figura 5: % Retención del H_2S con un lecho formado por la muestra Char_{FL,1}.

Según la bibliografía revisada, en los chares, la retención va a depender a bajas temperaturas de la fisorción que se produzca en la estructura micro y mesoporosa del carbón activo (17).

Puesto que en el presente proyecto se trabaja a temperaturas mayores, la retención tiene lugar mediante una quimisorción (es endotérmica, con lo que está favorecida por la temperatura).

A partir de la gráfica 5 se corrobora que sucede quimisorción, puesto que el experimento que más retiene es a 900°C, luego a 800°C y por último a 700°C.

Que la retención esté favorecida a más temperatura concuerda con Álvarez y cols. (2008) que dijo que la temperatura óptima de retención era alrededor de los 850°C (y que entre los 850 y 950°C apenas había diferencia).

También se puede observar que el experimento a 800°C se satura más rápidamente (a pesar de que al principio retiene mejor que el de 700°C, luego tiene una caída más brusca de la retención).

Este fenómeno ya lo explicó García y cols. (1999) conforme progresa la reacción el char va reteniendo menos porque el CaS producido se va depositando en los poros, dificultando la difusión del gas y reteniendo menos sulfuro.

Como ya se ha dicho, la capacidad de retención de un lecho va a depender de la cantidad de óxidos metálicos que tenga el char, ya que estos retienen el sulfhídrico al formar sulfuros metálicos según la reacción R.1.

Para ver en qué medida ha sucedido esta reacción, deberíamos hacer un análisis XRD (X-Ray diffraction) antes y después del experimento, para ver cualitativamente qué óxidos metálicos y sulfuros metálicos tenemos. En nuestro caso como tenemos una muestra de estructura amorfa, y esta técnica es para sólidos cristalinos, como se explica en el anexo B.2.3 no se ven los compuestos con claridad.

Debido a que las reacciones que están teniendo lugar no han podido ser estudiadas mediante los análisis XRD, se han analizado en detalle los gases de salida y su tendencia tras las reacciones. En la reacción de formación de sulfuros (R.1) se crea agua y puesto que no se introduce agua en la alimentación, si la hay, es que esta reacción sucede.

Si hay agua, ocurrirá el reformado húmedo de hidrocarburos (reacción R.9) Se puede ver si sucede esta reacción en los gases de salida, debería haber un aumento del H₂ y el CO, y una disminución de los hidrocarburos. Por ello, a continuación se representan las tendencias de estos gases a lo largo del experimento.

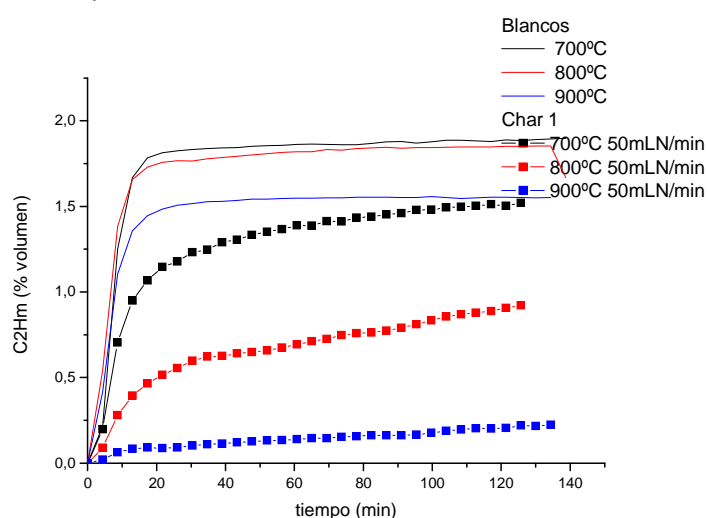


Figura 6: %Vol. C₂H_m. Lecho: Char_{FL, 1}

Se observa en la figura 6 que la concentración de hidrocarburos a la salida en todos los experimentos está por debajo de los blancos, esto significa que reaccionan: siguen la reacción de reformado húmedo (R.9) que hemos dicho.

Se ve que el experimento que más retiene el H_2S (a $900^\circ C$), menos hidrocarburos presenta: esto puede ser debido a que más H_2S retiene, más agua produce según la reacción de formación de los sulfuros metálicos (R.1) y más se produce la reacción de reformado en vapor (R.9). Pero también podría explicarse debido al craqueo térmico (R.11).

Pero por otro lado se ve que la concentración aumenta con el tiempo, esto es debido a que además se están produciendo: podría ser la reacción de reformado seco (R.10) en sentido inverso. Para comprobar esto último, se debería ver un aumento del CO_2 , y una disminución del H_2 y el CO .

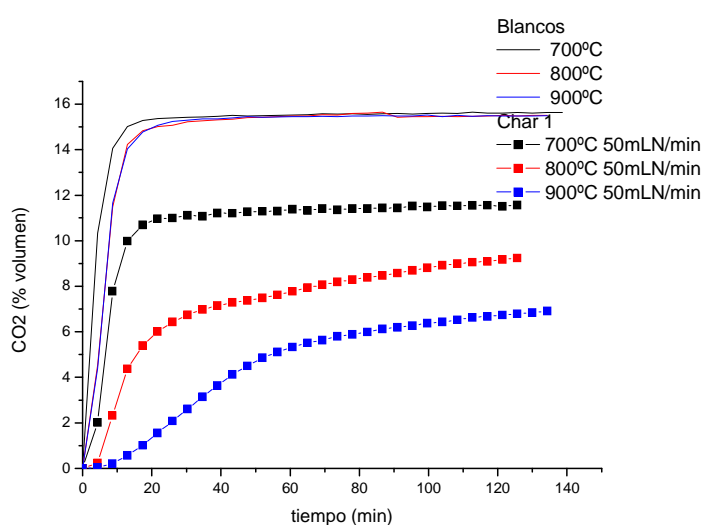


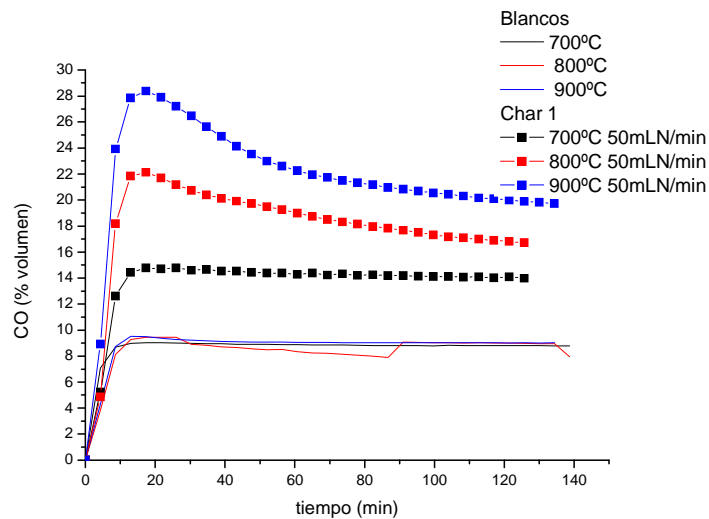
Figura 7: %Vol. CO_2 . Lecho: $char_{FL,1}$

En la figura 7 se ve que la concentración de CO_2 aumenta ligeramente con el tiempo, se confirma que está sucediendo la reacción de reformado seco (R.10).

Por otro lado, la concentración de CO_2 es menor conforme aumenta la temperatura, esto encaja con lo que observó Ayllon y cols. (2006). En ese estudio se explicó que conforme mayor temperatura menor cantidad de CO y más de CO_2 se formaba. La explicación a dicha tendencia fue que era por las reacciones que ocurrían en la fase vapor entre el CO_2 y los hidrocarburos o por otras reacciones de craqueo.

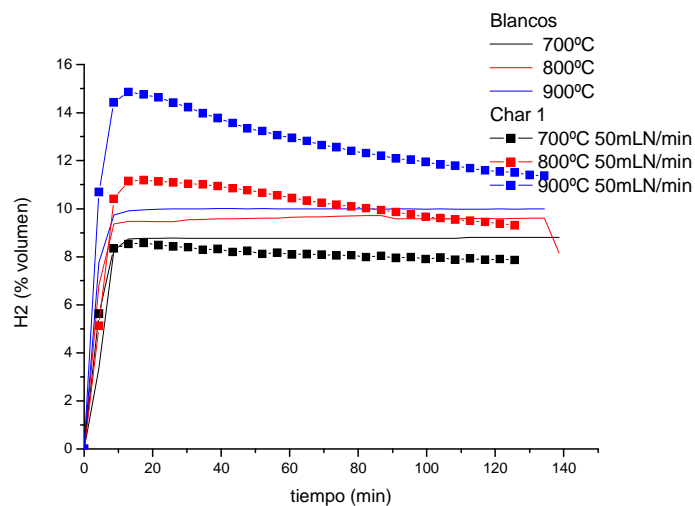
Además, siempre está por debajo del blanco, así que el CO_2 está reaccionando y tiene sentido porque hay muchas reacciones implicadas.

Como se ve que los hidrocarburos aumentan con el tiempo, se puede suponer que la reacción de reformado seco (R.10) en sentido contrario, domina a la reacción de reformado húmedo (R.9). Viendo si el CO y el H_2 disminuyen podremos corroborar que domina la reacción de reformado seco (R.10).

Figura 8: %Vol. CO. Lecho: Char_{FL,1}

Como se esperaba, la concentración de CO decrece con el tiempo, aún así vamos a comprobarlo también con el H₂. Además en todos los experimentos está por encima de los blancos, así que se está formando.

Conforme aumentamos la temperatura, se produce más CO, lo que concuerda con lo explicado en el caso del CO₂, siguiendo la misma tendencia que ya observó Ayllón y cols. (2006).

Figura 9: %Vol. H₂. Lecho: Char_{FL,1}

La cantidad de CO y de H₂ disminuye con el tiempo lo que corrobora lo que pasaba con el aumento de CO₂, que la reacción de reformado seco (R.10) en sentido contrario, ocurre en mayor importancia que la de reacción de reformado húmedo.

A 900°C y a 800°C, se produce H₂, pero no a 700°C en el que la concentración de H₂ está por debajo del blanco: esto puede ser debido al craqueo térmico (R.11) de hidrocarburos, que aumenta conforme aumenta la temperatura y transforma los hidrocarburos en hidrocarburos más ligeros e H₂.

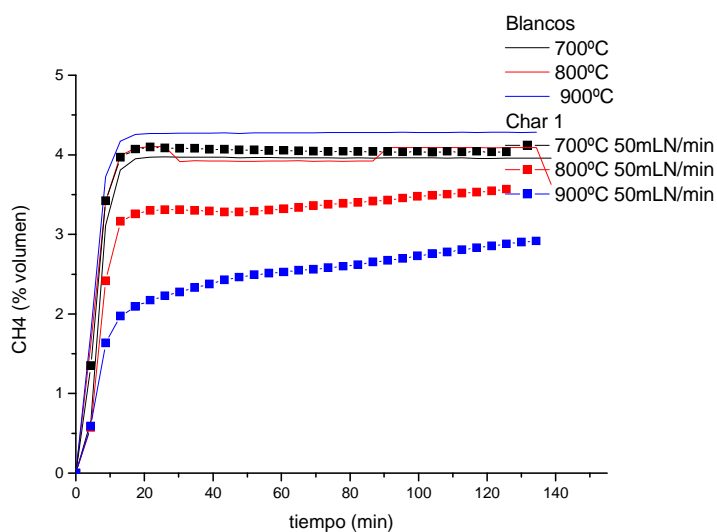


Figura 10: %Vol. CH₄. Lecho: Char_{FL, 1}

En el caso del metano, se ve la misma tendencia que con los hidrocarburos, aumenta conforme pasa el tiempo, están por debajo de la concentración en los blancos y conforme mayor es la temperatura, menos CH₄ hay (puede ser debido al craqueo térmico).

A 900 y 800°C aumenta ligeramente con el tiempo, mientras que a 700°C parece que no se mantiene constante, esta diferencia respecto al resto de hidrocarburos es debida a que el CH₄ interviene en muchas reacciones: en el craqueo térmico (R.11), en el reformado de hidrocarburos (R.9, R.10), en la metanación (R.6 y R.7) y en la hidrogasificación (R.8).

La reacción de metanación (R.7) (al revés), tiene que ser poco importante porque no se ve un aumento en la concentración del H₂, ni una disminución en la del CH₄, pero sí se ve un aumento de la cantidad de CO₂, de lo que se deduce que sucede en poca medida.

Por otro lado, se ve que la reacción de metanación (R.6) sí que podría estar sucediendo, porque vemos como se forma CH₄ y disminuyen las concentraciones de CO y H₂. Pero no tenemos certeza de ello porque también está sucediendo el reformado seco (R.10) en sentido contrario y pueden estar solapándose ambas reacciones.

4.3.2. Cenizas_{FL, 1}

En el caso de las cenizas a partir de los chares de pirólisis, para analizar los resultados obtenidos se han seguido los mismos pasos que en los chares.

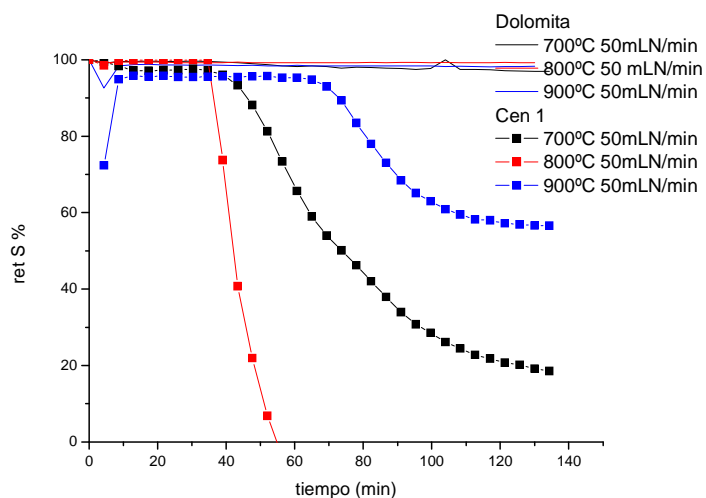


Figura 11: % retención S. Lecho: Cenizas_{FL, 1}

Como se ha visto en el char_{FL, 1}, la retención sucede por quimisorción (17) en los óxidos metálicos, y la quimisorción está favorecida a altas temperaturas.

El tiempo de retención es mayor en 700°C que en 800°C, pero a 800°C retiene mejor (aunque luego caiga en picado). Como ya se ha explicado en el caso del char_{FL, 1}, esto debe ser debido a que el material se satura conforme el CaS producido se deposita, este fenómeno ha sido explicado por García y cols (1999).

Se va a comprobar si las cenizas siguen la misma tendencia que los chares (que aumenten los hidrocarburos, disminuya el H₂ y el CO, y aumente el CO₂)

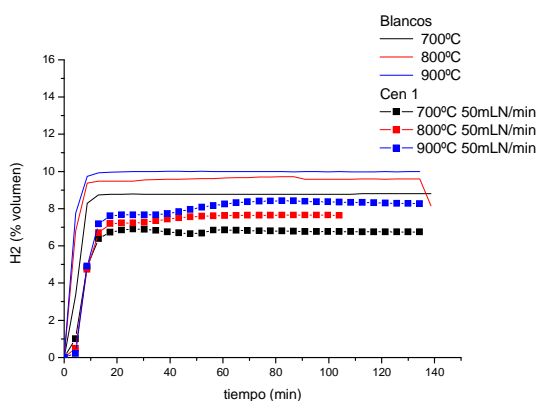


Figura 12: %Vol. H₂. Lecho: Cenizas_{FL, 1}

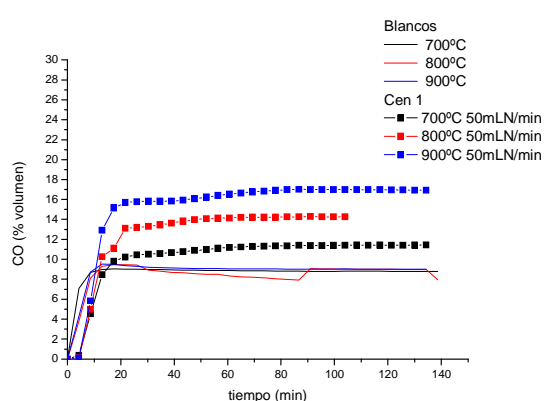
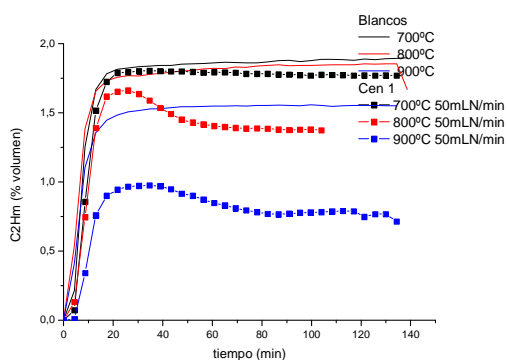
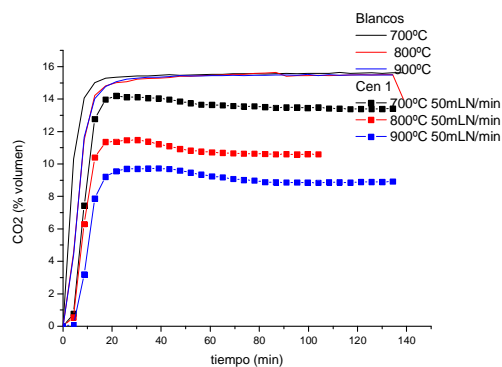


Figura 13: %Vol. CO. Lecho: Cenizas_{FL, 1}

Figura 14: %Vol. C_2H_m . Lecho: Cenizas_{FL,1}Figura 15: %Vol. CO_2 . Lecho: Cenizas_{FL,1}

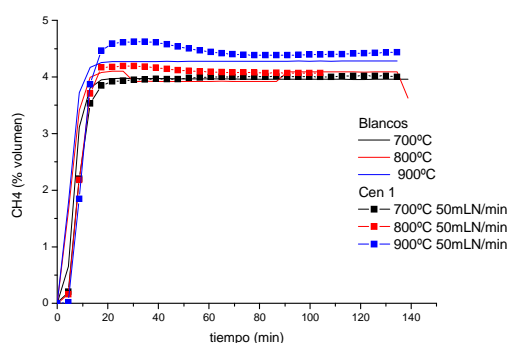
Se aprecia un ligero aumento de la concentración de H_2 y CO con el tiempo.

Y unido al hecho de que los hidrocarburos disminuyan ligeramente, se podría asumir que la reacción de reformado seco (R.10) está sucediendo hacia la derecha esta vez (a diferencia de lo que veíamos en los chares).

También puede influir en este aumento en la cantidad de CO y H_2 , el hecho de que haya una mayor formación de agua y se produzca más el reformado húmedo (R.9), porque se forma más cantidad de sulfuros metálicos. Esto tiene sentido puesto que las cenizas tienen más óxidos metálicos (están más concentrados).

A pesar de la reacción de reformado húmedo (R.9), el CO_2 no aumenta, sino que tiende a disminuir ligeramente, esto puede ser debido a múltiples reacciones, entre ellas la de Boudard (R.5)

Se forma CO y H_2 con las reacciones de reformado (R.10 y R.9), habría que ver qué sucede entonces con el CH_4 :

Figura 16: %Vol. CH_4 . Lecho: Cenizas_{FL,1}

Por un lado, según la reacción de metanación (R.6), como la cantidad de CO y H_2 disminuye, se podría decir que está desplazada hacia la derecha, formándose CH_4 .

Y por otro lado, con la reacción de metanación (R.7), como el CO_2 disminuye, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda para compensar, desapareciendo CH_4 .

Los datos son indicativos de que están sucediendo ambas reacciones a la vez, y esto podría explicar la tendencia que se ve en los experimentos con el lecho de cenizas_{FL,1}, que al principio aumenta el CH₄, luego disminuye y por último parece que vuelve a aumentar (se ve en los experimentos a 700°C y 900°C).

En teoría la cantidad de CH₄ debería disminuir (debido al craqueo térmico), pero como también influyen las reacciones de metanación, no se ve una tendencia clara.

4.3.3. Comparación entre Cenizas_{FL,1} y char_{FL,1}

En este apartado se intenta comparar ambos materiales estudiados anteriormente.

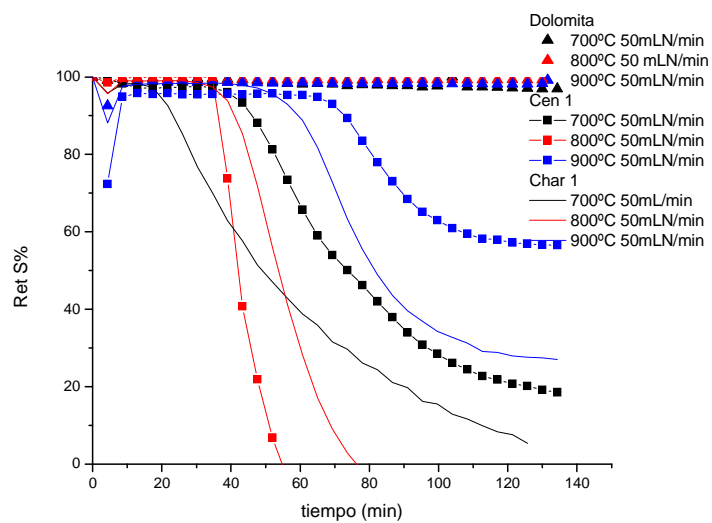


Figura 17: Comparación char_{FL,1} y cen_{FL,1} a distintas temperaturas

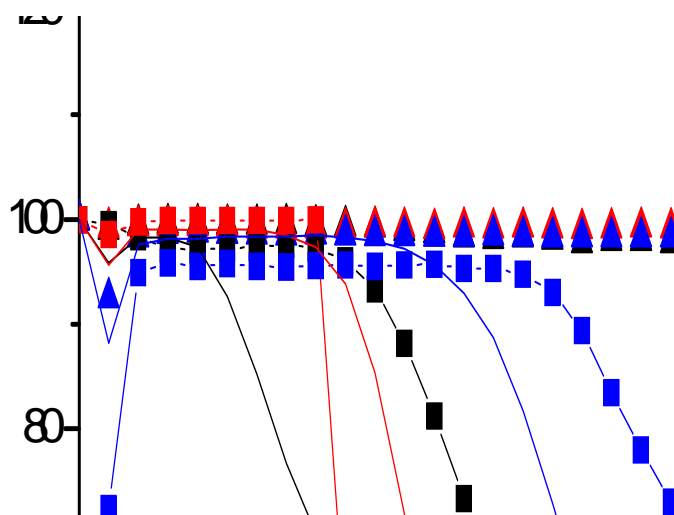


Figura 18: Ampliación figura 19

La bibliografía consultada (17), resalta que puesto que se produce la retención por quimisorción y no por fisiorción, lo que interesa no es la estructura micro y meso porosa del carbón activo, sino que tenga muchos metales. En los chares hay más carbón fijo, que lo que hace es taponar la superficie específica (la hace disminuir) y lo que podría estar usándose por lo metales, lo ocupa el carbono fijo. En las cenizas se tiene casi el doble de porcentaje de metales (1) que en los chares, así que era de esperar que funcionaran mejor.

Aún así, habría que estudiar si compensa económicamente y es viable hacer un tratamiento a los residuos de gasificación (chares) o usarlos tal cual.

4.3.4. Char_{FL, 2}, cenizas_{FL, 2}, char_{FL, 3}, cenizas_{FL, 3}

Como en los experimentos de cenizas_{FL, 1} y char_{FL, 1} se vio que lo que mejor funcionaba eran las cenizas (retienen ligeramente menos, pero durante más tiempo), se hizo un análisis más exhaustivo de las cenizas_{FL,2} a las tres temperaturas.

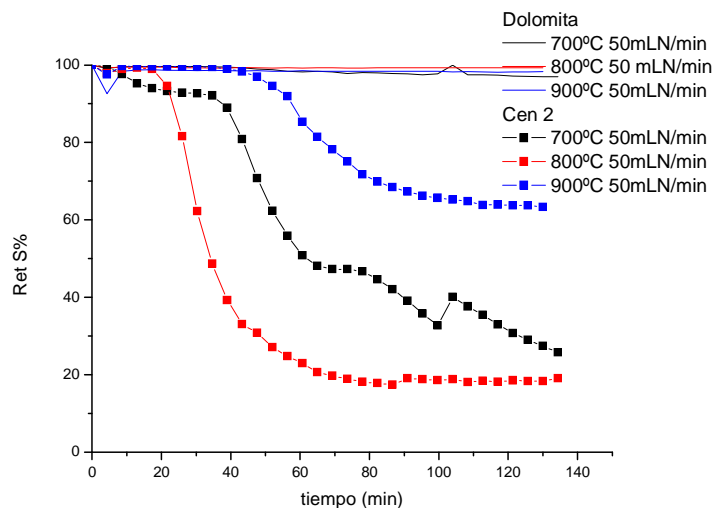


Figura 19: % Retención S. Lecho: cenizas_{FL, 2}

Se observa que el poder de retención de las cenizas es mayor a 900 °C.

A partir de ahora se ha decidido hacer todos los experimentos a 900°C porque como se ha visto hasta ahora, es la temperatura a la que siempre retienen más los lechos.

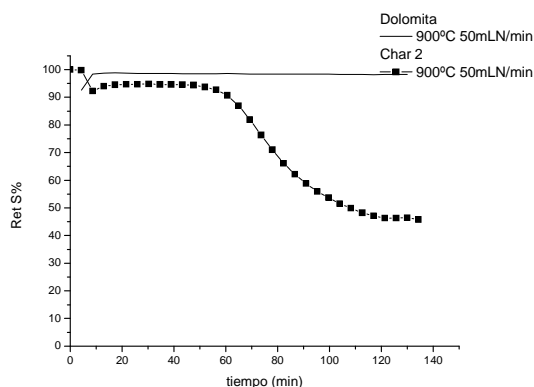


Figura 20: % Retención S. Lecho: char_{FL, 2}

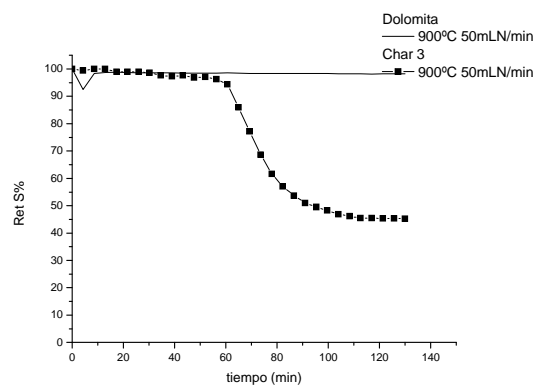


Figura 22: % Retención S. Lecho: char_{FL, 3}

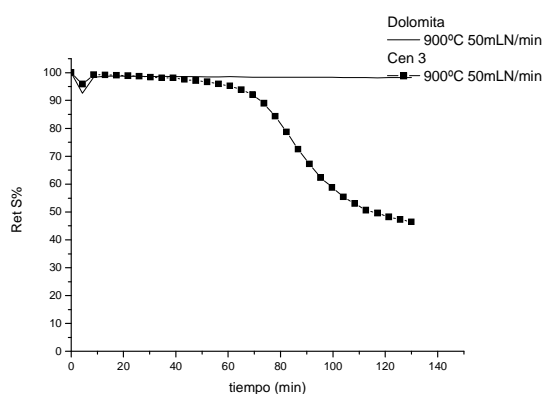


Figura 21: %Retención S. Lecho: cenizas_{FL, 3}

Las gráficas de la evolución de los gases a la salida para los chares_{FL, 2}, char_{FL, 3}, cenizas_{FL, 2}, cenizas_{FL, 3} puede verse en el anexo E.

Para los char_{FL, 2}, char_{FL, 3}, se ve la misma tendencia que en el caso del char_{FL, 1}, sucede la reacción de reformado húmedo (R.9), y la de reformado seco (R.10) compite en el otro sentido.

Se produce más craqueo térmico (R.11) y mayor retención del sulfuro conforme aumenta la temperatura. Respecto a las reacciones de metanación, la R.7 (al revés) podría estar sucediendo en poca medida, y la R.6 no se tiene la certeza puesto que la formación e CH_4 y desaparición de H_2 y CO la puede estar enmascarando la reacción de reformado seco (R.10) al revés.

Las cenizas también siguen la misma tendencia que en cenizas_{FL, 1}: reacción reformado seco (R.10) y reformado húmedo (R.9) suceden las dos hacia la derecha, se produce más craqueo térmico (R.11) y mayor retención del sulfuro conforme mayor es la temperatura. Las reacciones de metanación R.6 y R.7 (en sentido contrario) son competitivas.

4.3.5. Chares

En este apartado se va a comparar el poder de retención de H_2S de las tres muestras de char estudiadas anteriormente.

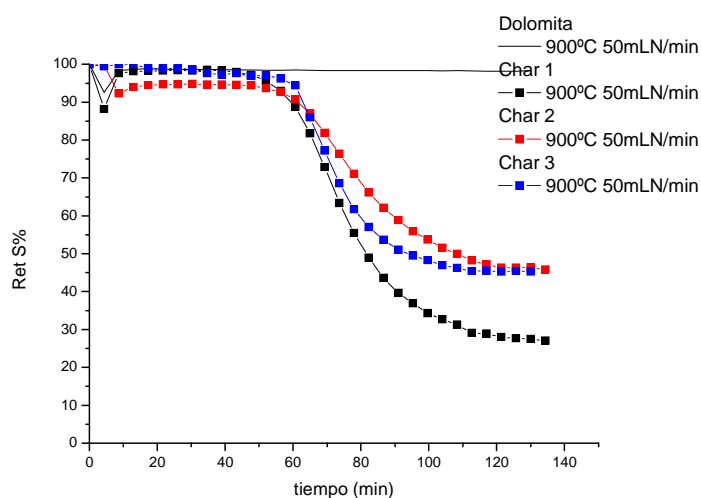


Figura 23: Comparación chares % Retención S

En la figura 23, se ve como el char_{FL, 2} retiene menos cantidad, pero el tiempo de retención es aproximadamente el mismo.

Respecto a los gases, en la gráfica de retención del azufre se ve que cuanto menos azufre se retiene, menos agua se forma, menos se produce la reacción de reformado húmedo, con lo que hay mas hidrocarburos y menos CO y H_2 .

Tabla 10: Condiciones de operación pirólisis con lecho fluidizado

Nº de muestra	Compuesto alimentación	Temperatura operación (°C)
1	Harinas cárnicas	480
2	Harinas cárnicas	580
3	Harinas de carne	460

Atendiendo a las diferentes condiciones en las que se generaron los chares, podremos hacer un análisis comparando:

- Cómo influye la temperatura de operación entre el char_{FL, 1}, y char_{FL, 2}: a más temperatura de operación, peor retiene el char. Esta tendencia no está de acuerdo con la encontrada por Ayllón y cols (2006), lo más probable es que la diferencia de temperatura no sea tan grande como para ser determinante (Ayllón se refería a temperaturas más altas).

- Cómo influye la materia prima alimentada entre el $\text{char}_{\text{FL}, 1}$, y $\text{char}_{\text{FL}, 3}$. Para ello tendremos que hacer un análisis a la superficie específica resultante y a la composición:

Tabla 11: Superficies específicas $\text{char}_{\text{FL}, 1}$ y $\text{char}_{\text{FL}, 3}$

	área BET (m^2/g)
$\text{char}_{\text{FL}, 1}$	$33,9 \pm 0,12$
$\text{char}_{\text{FL}, 3}$	$20,4 \pm 0,07$

Tabla 12: Análisis inmediato y elemental del $\text{char}_{\text{FL}, 1}$ y del $\text{char}_{\text{FL}, 3}$

	$\text{char}_{\text{FL}, 1}$	$\text{char}_{\text{FL}, 3}$
Cenizas (%peso)	62,89	63,74
Carbón fijo (%peso)	19,31	17,7
C (%peso)	28,53	25,33
CaO (%peso cenizas)	31,99	28,14
Fe_2O_3 (%peso cenizas)	0,24	0,55
K_2O (%peso cenizas)	0,78	0,84
MgO (%peso cenizas)	0,78	0,63

Los $\text{char}_{\text{FL}, 1}$, y $\text{char}_{\text{FL}, 3}$ retienen aproximadamente igual, pero el $\text{char}_{\text{FL}, 3}$ ligeramente menos tiempo, y se satura más bruscamente.

El $\text{char}_{\text{FL}, 1}$ tiene más superficie específica, con lo que también tiene mayor porcentaje de carbono. Además posee más cantidad de CaO y MgO. Todo esto podría explicar por qué retiene ligeramente mejor y por más tiempo.

Por el contrario, el Fe_2O_3 presente, no parece influir mucho, probablemente porque no se está trabajando a su temperatura óptima de desulfuración.

4.3.6. Cenizas

En este apartado se va a comparar el poder de retención de H₂S de las tres muestras de cenizas estudiadas anteriormente.

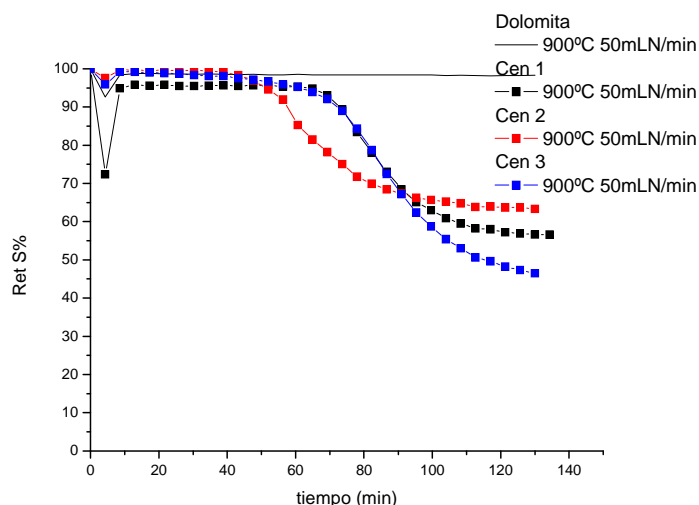


Figura 24: Comparación cenizas % Retención S

En las cenizas_{FL,2}, y las cenizas_{FL,3} se forman más H₂ y CO con el tiempo, y disminuye la cantidad de hidrocarburos y CO₂ de forma más acusada conforme más azufre se retiene. Esto es debido a que más agua se forma, y conforme más agua, más reformado sufrirá.

Vamos a hacer un análisis según las condiciones en las que se han formado los chares de los que proceden estas cenizas:

- Cómo influye la temperatura de operación entre las cenizas 1 y 2: a más temperatura de operación, mejor retienen las cenizas. En este caso, corrobora lo que dedujeron Ayllón y cols (2006).
- Cómo influye la materia prima alimentada entre las cenizas_{FL,2}, y las cenizas_{FL,3}. Ambas retienen con una eficiencia y un tiempo muy similar. Ligeramente superior en el caso de las cenizas_{FL,3}.

La superficie específica es muy baja en ambas como para que sea influyente:

Tabla 13: Superficie específica de las cenizas_{FL,2} y de las cenizas_{FL,3}

	área BET (m ² /g)
cenizas _{FL,2}	4,1 ± 0,01
cenizas _{FL,3}	3,27 ± 0,00

La única diferencia con los chares (antes era al revés, retenía más el char_{FL,2}), puede ser que las cenizas han perdido el carbón activo y ahora prima la cantidad de óxidos metálicos (la concentración de estos óxidos es mayor en estas muestras que en los chares). Teniendo las

dos muestras cantidades muy parecidas de óxidos metálicos, la muestra 3 tiene bastante más de Fe_2O_3 .

Como conclusión, en el caso de los chares, la presencia de carbón activo podría ayudar (siendo requisito la presencia de óxidos metálicos).

4.4. Resultados de los experimentos realizados con los chares obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente y sus cenizas

4.4.1. Efecto de la composición:

En este apartado se va a comparar la eficiencia en la retención del azufre entre distintas muestras que procedían de una alimentación sólo de hueso (B), o sólo de carne (M):

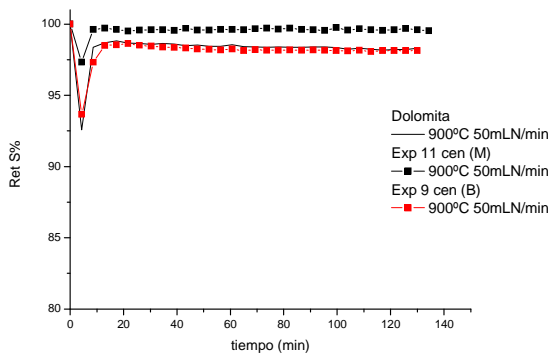


Figura 25: % Retención S. Lecho: $Cen_{MEC,11}$ y $Cen_{MEC,9}$

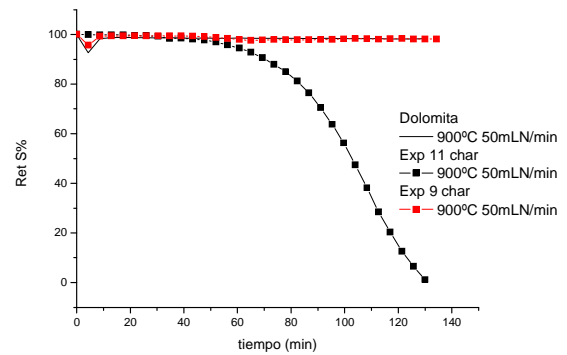


Figura 26: % Retención S. Lecho: $Char_{MEC,11}$ y $Char_{MEC,9}$

Como se observó que reteniendo parecido, uno de los experimentos de char salía mucho peor, se hizo el resto de los experimentos con las cenizas como lecho.

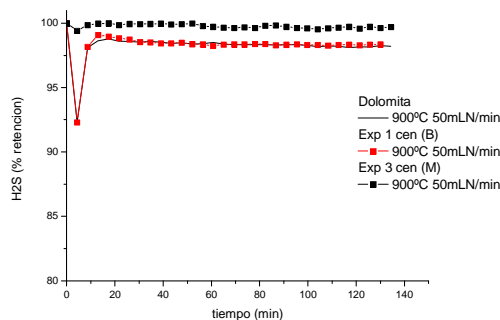


Figura 27: % Retención S. Lecho: $Cen_{MEC,1}$ y $Cen_{MEC,3}$

En los dos casos se ve que retienen algo mejor los lechos formados por las cenizas procedentes de la pirólisis de harinas de carne que los de harinas de hueso. Este resultado contradice la bibliografía consultada, por ejemplo Gulyurtlu y cols. (2005) atribuye la buena retención del SO₂, a la presencia de Ca procedente de los huesos.

Deberíamos ver los compuestos presentes en los lechos con un análisis XRD (para ver las diferencias en óxidos metálicos), pero como no se hizo, se va a analizar en base a los gases de salida.

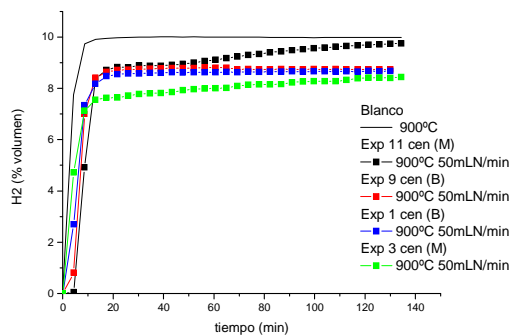


Figura 28: %Vol. H₂. Lecho: Cen_{MEC}, 11, 9, 1,3

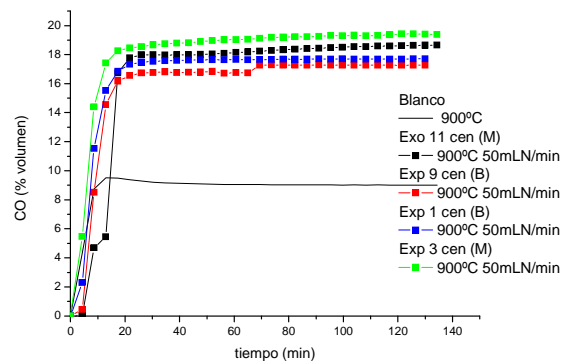


Figura 29: %Vol. CO. Lecho: Cen_{MEC}, 11, 9, 1,3

El experimento con las cenizas_{mec, 11} retiene más, así que se formará más agua (según la formación de sulfuros metálicos). Esto coincide con que haya más CO y H₂ (ya que la reacción de reformado húmedo se producirá en mayor medida) que en el de las cenizas_{mec, 9}.

En el caso de los experimentos con las cenizas_{mec, 1} y las cenizas_{mec, 3} también se cumple para el H₂, pero para el CO no, hay más en el caso de las cenizas_{mec,3}: debe haber otra reacción implicada porque sale más CO que en todos los demás experimentos.

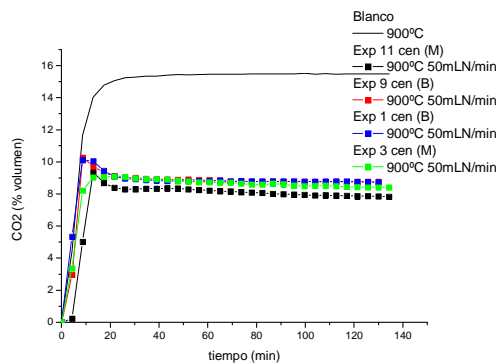


Figura 30: %Vol. CO₂. Lecho: Cen_{MEC}, 11, 9, 1,3

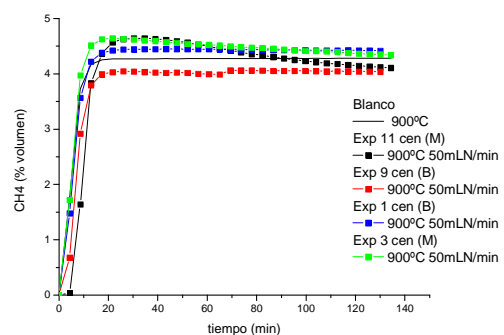


Figura 31: %Vol. CH₄. Lecho: Cen_{MEC}, 11, 9, 1,3

Hay poca diferencia, el CO₂ disminuye ligeramente en todos los casos. Coincide con lo visto en casos anteriores de cenizas.

El CH_4 disminuye ligeramente. En el de las cenizas_{MEC,11} hay más que en el de las cenizas_{MEC,9}, y esto podría ser por su implicación en varias reacciones: reformado seco o metanación (reacción R.6, pero no la R.7, puesto que el CO_2 no disminuye).

Una vez más, entre los experimentos con cenizas_{MEC,1} y cenizas_{MEC,3} apenas hay diferencia, no se puede establecer un criterio.

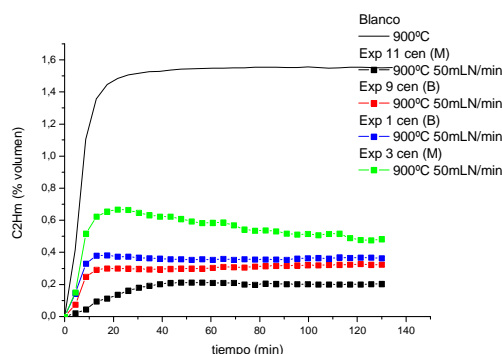


Figura 32: %Vol. C_2H_m . Lecho: Cen_{MEC,11,9,1,3}

Los hidrocarburos se mantienen prácticamente constantes. Como sucede la reacción de reformado húmedo (R.9), deberían estar disminuyendo, pero se ve que no, así que debe haber otra reacción donde se estén formando: la reacción de reformado seco (R.10) puede estar sucediendo a la inversa ligeramente. A pesar que según esta última reacción se debería formar CO_2 , se ve que no es así porque debe estar implicado en otras reacciones como Boudard (R.5).

4.4.2. Efecto de la agitación:

En los experimentos realizados en el lecho agitado mecánicamente, la velocidad de giro de las paletas que agitaban el lecho podía ser regulada (26). Se obtuvieron muestras en experimentos en los que el giro de las paletas era alto (350 r.p.m.) y otros en los que el giro de las paletas era bajo (130 r.p.m.) (26).

Para comparar la influencia de la agitación del lecho en el poder de retención del char, se comparan los resultados obtenidos de 4 muestras: Las cenizas procedentes de los chares obtenidos con una agitación mayor de las paletas, son las muestras cen_{MEC,1} y cen_{MEC,11}, mientras que las cenizas procedentes de los chares obtenidos con una agitación menor de las paletas, son las muestras cen_{MEC,2} y cen_{MEC,8}.

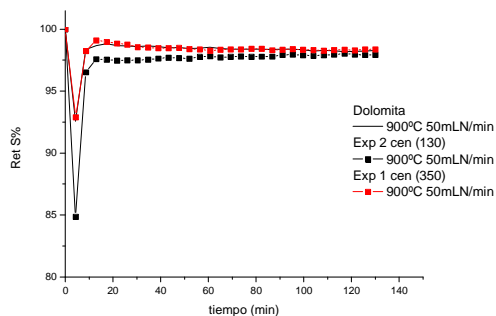


Figura 33: %Retención S. Lecho: $C_{enMEC, 1}$ y $C_{enMEC, 2}$

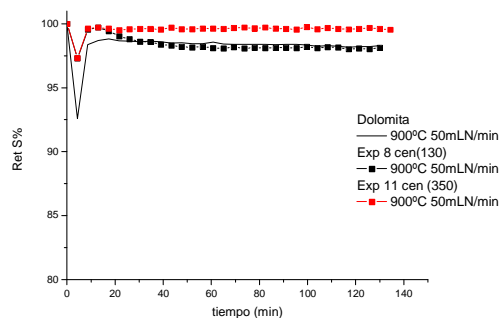


Figura 34: %Retención S. Lecho: $C_{enMEC, 8}$ y $C_{enMEC, 11}$

Comparando los experimentos con cenizas_{mec,1} (agitado a 350 rpm) y con cenizas_{mec,2} (agitado a 130 rpm) o los experimentos con cenizas_{mec,8} (agitado a 130 rpm) y cenizas_{mec,11} (agitado a 350 rpm), en ambos la retención del azufre es ligeramente superior a mayor agitación.

La agitación puede influir en:

- La superficie específica: Como se puede ver en la tabla 14, a mayor agitación, se obtiene un sólido, cuyas cenizas tienen mayor superficie específica.

Esto puede deberse a que una mayor agitación produce mayor rotura del sólido (fragmentos más pequeños)

Tabla 14: Superficie específica de las cenizas con distintas velocidades de agitación mecánica

	Cenizas _{mec,1}	Cenizas _{mec,2}	Cenizas _{mec,8}	Cenizas _{mec,11}
Superficie específica (m ² /g)	0,78 ± 0,04	0,7 ± 0,04	3,66 ± 0,02	4,17 ± 0,02

- La velocidad de reacción: de los factores que afectan a la velocidad de reacción (concentración, temperatura, catalizador, grado de división sólido), puede ser que sea por el grado de división ya que tiene sentido que a mayor agitación, más pequeños deberían ser los sólidos. Esto haría que hubiese una mayor velocidad de reacción.

- La composición:

Tabla 15: Composición chares obtenidos a diferente velocidad de agitación

NºMuestra	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)
1	16,2	0,6	1,5
2	16,9	0,6	1,5
8	31,6	1,5	5,5
11	23,5	3,5	4,2

Fijándose en la tabla 15, se ve que conforme menor es la agitación, mayor es el contenido en carbono del char, y coincide con que peor es la retención. Podría ser porque el carbono tapona la superficie específica, impidiendo que esos poros sean usados por óxidos metálicos, pero habría que ver el porcentaje de óxidos metálicos de cada muestra para confirmarlo.

El resto de las gráficas de la evolución de gases a la salida se encuentran en el anexo E. Se aprecia lo mismo que en el caso del estudio sobre la composición: conforme más retiene un experimento, más se produce el reformado húmedo, y de allí a todas las reacciones.

La mayor influencia de la agitación es en la composición: cuanta más agitación, menos cantidad de carbono fijo y por tanto más retención.

Cuanta más diferencia hay entre la cantidad de carbono fijo en el char, más diferencia en el sulfuro retenido: $8-11 > 1-2$.

Por otro lado, el poder calorífico depende de la cantidad de carbono fijo del char: $PC\ 8 > PC\ 11$ y $PC\ 2 > PC\ 1$.

4.4.3. Efecto de la velocidad de calentamiento (heating rate)

En los experimentos realizados en el lecho agitado mecánicamente, se obtuvieron muestras de char a distintas velocidades de calentamiento del lecho (24).

Para comparar la influencia de la velocidad de calentamiento del lecho en el poder de retención de las cenizas, se comparan los resultados obtenidos de 4 muestras: Las cenizas procedentes de los chares obtenidos con una velocidad de calentamiento mayor, son las muestras $cen_{MEC,9}$ y $cen_{MEC,11}$, mientras que las cenizas procedentes de los chares obtenidos con una velocidad de calentamiento menor, son las muestras $cen_{MEC,1}$ y $cen_{MEC,3}$.

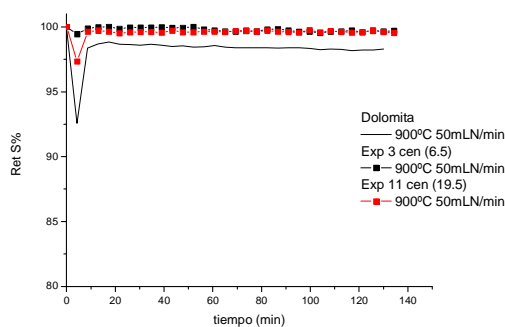


Figura 35: % Retención S. Lecho: $cen_{MEC,3}$ y $cen_{MEC,11}$

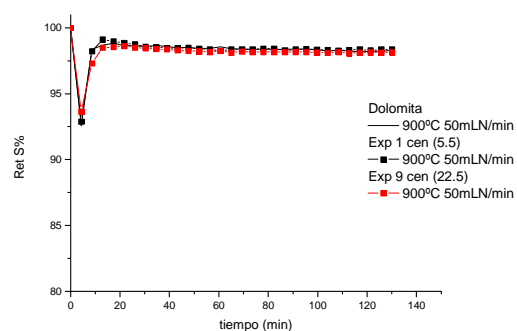


Figura 36: % Retención S. Lecho: $cen_{MEC,1}$ y $cen_{MEC,9}$

El rango de calentamiento no es un factor importante, ambas comparaciones salen prácticamente iguales.

4.5. Resultados del experimento realizado con carbón activo procedente de pirólisis

Puesto que los materiales estudiados funcionaron tan bien, se buscó evaluar el comportamiento de la planta con un material comercial cuyas características como adsorbente son ampliamente conocidas. Se realizó el experimento con carbón activo procedente de pirólisis y tratado térmicamente.

En el caso del experimento con carbón activo, se realizó a 900°C:

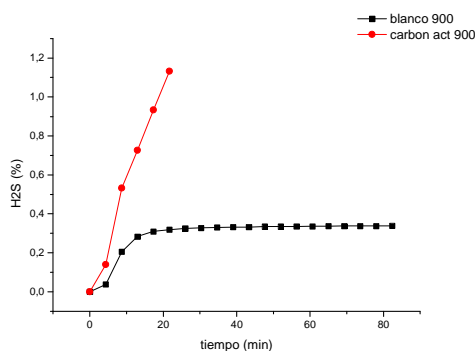


Figura 37: % Emisiones con carbón activo

Como puede verse no tienen sentido los resultados, el carbón activo no sólo no retiene nada, sino que supera al blanco, esto puede ser debido a que el H₂S retenido al principio lo está perdiendo luego.

El hecho de que no retenga nada es razonable, puesto que la fisisorción es exotérmica y no está nada favorecida a altas temperaturas, así que a 900°C no se estará produciendo.

4.6. Comparación capacidad desulfurante materiales

En el anexo E, esta explicado como se ha calculado los mg de azufre emitidos con cada material, y junto con los datos de los blancos, se puede sacar la siguiente tabla, que permite ver de manera más directa las diferencias en el poder desulfurador de los distintos materiales:

Tabla 16: mg S retenidos/g de sólido con distintos materiales y temperaturas

		mg S ret/g sólido	
dolomita	700°	29,72	
	800°C	25,92	
	900°C	27,23	
Char de pirolisis de la planta con lecho agitado mecanicamente	char _{mec,9}	900°C	27,26
	char _{mec,11}	900°C	21,24
	cenizas _{mec,9}	900°C	27,19
	cenizas _{mec,11}	900°C	27,56
	cenizas _{mec,1}	900°C	27,24
	cenizas _{mec,2}	900°C	27,03
	cenizas _{mec,3}	900°C	27,61
	cenizas _{mec,8}	900°C	27,21
Char de pirolisis de la planta con lecho fluidizado	Cenizas _{FL,1}	700°C	18,17
		800°C	9,73
		900°C	22,72
	Cenizas _{FL,2}	700°C	17,71
		800°C	8,77
		900°C	22,58
	Cenizas _{FL,3}	900°C	22,48
	Char _{FL,1}	700°C	12,64
		800°C	7,85
900°C		18,82	
Char _{FL,2}	900°C	20,96	
Char _{FL,3}	900°C	20,67	

Como puede verse en la tabla 16, lo que más retiene son los chares obtenidos en lecho agitado mecánicamente, seguido muy de cerca por la dolomita, y en último lugar los chares obtenidos en lecho fluidizado. El hecho de que retengan mejor las cenizas, puede ser debido a su mayor porcentaje en cenizas (72%).

Entre chares y cenizas, como ya se ha visto, retienen mejor las cenizas. Habría que hacer una valoración económica y práctica para ver si compensa utilizar cenizas o es suficiente utilizar los chares de la propia planta.

Se ha visto en los experimentos que las cenizas retienen mejor que los chares, tiene sentido puesto que tienen mayor % de metales, tal y como decía Chaala y cols. (2003).

Se comparó también la capacidad de retención expresada como mg de S/g de cenizas.

Tabla 17: mg S retenidos/g de cenizas con distintos materiales y temperaturas

		mg S ret/g cenizas	
dolomita	700°C	29,72	
	800°C	25,92	
	900°C	27,23	

		mg S ret/g cenizas	
Char de pirólisis de la planta de pirólisis de lecho fluidizado Char de pirólisis de la planta de pirólisis de lecho fluidizado	Cenizas 1	700°C	18,17
		800°C	9,73
		900°C	22,72
	Cenizas 2	700°C	17,71
		800°C	8,77
		900°C	22,58
	Cenizas 3	900°C	22,48
	Char 1	700°C	21,09
		800°C	13,10
		900°C	31,41
	Char 2	900°C	34,98
	Char 3	900°C	34,50

		mg S ret/g cenizas	
Char de pirólisis de la planta de lecho agitado mecanica mente	Exp 9 char	900°C	37,86
	Exp 11 char	900°C	29,50
	Exp 9 cen	900°C	27,19
	Exp 11 cen	900°C	27,56
	Exp 1 cen	900°C	27,24
	Exp 2 cen	900°C	27,03
	Exp 3 cen	900°C	27,61
	Exp 8 cen	900°C	27,21

Los chares retienen ahora mucho mejor, ya que se hace una aproximación a lo que retendrían si sólo se tiene en cuenta el % de cenizas (ya que se supone que los encargados de retener son los óxidos metálicos que poseen). Los resultados muestran una mejor retención de los chares que las cenizas, pero hay que tener en cuenta que es una aproximación matemática.

5. RESUMEN Y DISCUSIÓN

En el presente Proyecto Final de Carrera se ha estudiado la viabilidad como material desulfurante de los residuos sólidos procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas.

Estas harinas cárnicas contienen aproximadamente un 31% en peso de calcio, un 57.5% de fosfatos, y además contienen cantidades reseñables de sodio, potasio, cloruro, magnesio y silicio. Gulyurtlu y cols. (2005) afirmaron que la retención ocurría por la presencia de calcio junto con fósforo (apatitas). Y en los análisis XRD se ha visto la presencia de apatitas.

Con la dolomita se ha comprobado que la planta de desulfuración es reproducible, y que el caudal que presenta mayor eficiencia en la retención del H₂S es a 50 mLN/min.

Se ha obtenido el error de la planta para diferentes muestras, y se ha visto la gran variabilidad en los resultados dependiendo de la muestra utilizada como lecho. Por ello se recomienda seguir el método de los cuadrantes a la hora de seleccionar un gramo de muestra.

Ayllon y cols. (2006), concluyó que el char obtenido de una pirólisis eficiente energéticamente no es lo suficientemente poroso como para ser buen adsorbente (necesita una mayor temperatura para adquirir buenas características). Pero en nuestro caso, el char ha funcionado bien. Puede ser debido a que la retención en nuestros experimentos es básicamente debida a quimisorción e influye menos la porosidad del material (ya que no es fisisorción).

Contrariamente a lo observado en el presente Proyecto Final de Carrera, Fryda y cols. (2006), adujeron que las harinas cárnicas no favorecían la desulfuración sino que al utilizar harinas cárnicas como combustible se introducía menos carbón en la alimentación, con lo que había menor cantidad de azufre. Lo justificó explicando que los trozos de hueso (de donde venía el calcio) se quedaban en el fondo del reactor y no reaccionaban.

Se ha demostrado que funcionan mejor las cenizas que los chares, coincidiendo con la bibliografía consultada, que sugiere que el mayor contenido en metales (hasta casi el doble)(1) es el factor determinante en la mejor capacidad de retención.

Esta capacidad de retención viene dada por la quimisorción, gracias a los óxidos de metales presentes en la muestra. No influye tanto la estructura micro y mesoporosa del carbón activo que hay en el char (ya que la fisisorción no está favorecida a las temperaturas de trabajo)(17).

En estas cenizas se ha visto como retienen mejor las cenizas procedentes de harinas cárnicas sólo de carne que las que proceden de solo hueso. En este punto, se difiere con la bibliografía consultada, que atribuye la retención del sulfuro al calcio presente, procedente de los huesos (7).

En varios artículos se habla de la corrosión de las harinas cárnicas, y durante el transcurso de los experimentos se ha podido comprobar: se ha tenido que cambiar el termopar

en numerosas ocasiones porque estaba carcomido y se rompía. Se cree que es por la elevada concentración de sodio (NaCl) en las harinas.

A partir de los resultados de este Proyecto Final de Carrera, se ve que estos residuos sólidos pueden ser una alternativa a materiales comerciales en la desulfuración en caliente con el consiguiente ahorro económico. Sería interesante hacer más estudios para poder llevar a cabo un análisis económico en profundidad.

Por último, la mayor ventaja de usar las harinas como material desulfurante respecto a la dolomita viene dada por la necesidad luego de depositarlas en vertedero: En el caso de la dolomita se produce mayoritariamente CaS (15), que no es estable, así que es necesario tratarlo (oxidarlo) antes de su deposición (14).

En cambio, en el caso de las harinas, hay estudios que hablan de que tienen: menor cantidad de elementos peligrosos que otros residuos de desechos incinerados como lodos de depuradora o residuos sólidos urbanos (2), de que se aumentan sus niveles de cloro y de sulfatos solubles (disminuyendo su inerticidad) pero sin llegar a los límites de lixiviación (7), y de que se han destruido las proteínas solubles y son menos ecotóxicas y lixiviables que las harinas cárnicas iniciales. Todo ello hace que la mayor parte de las cenizas puedan ser depositadas en vertederos municipales ordinarios.

6. CONCLUSIONES

El objetivo principal del presente Proyecto Fin de Carrera ha consistido en el estudio del uso de un residuo sólido carbonoso procedente de la pirólisis de harinas cárnicas para la eliminación del sulfuro de hidrogeno de un gas sintético que simula al obtenido en un proceso de gasificación. Como principal conclusión a partir de los resultados obtenidos en el estudio realizado, se demuestra la viabilidad de de dicho material como sorbente del ácido sulfhídrico.

En el estudio previo de desulfuración de diferentes sólidos se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se ha corroborado el poder desulfurador del residuo carbonoso y sus cenizas, procedente de la pirólisis de harinas cárnicas.
- Se ha deducido que la retención ocurre por quimisorción y no por fisorción: ya que la retención aumenta con la temperatura, y es mayor con las cenizas (presentan más óxidos metálicos) que con los chares (tienen más carbono, mas superficie especifica).
- En todos los casos se ha visto que conforme aumenta la reacción, la retención empeora porque el CaS producido se va depositando en los poros, dificultando la difusión del gas y reteniendo menos H₂S.
- Las cenizas retienen mejor que los chares, pero la diferencia no es excesiva. Habría que hacer un estudio económico y de viabilidad entre utilizar directamente el residuo carbonoso de la gasificación, o incinerarlo antes de utilizarlo como adsorbente.
- En la formación del sólido carbonoso (en la pirólisis), una mayor agitación hace que ese sólido tenga menos carbono y que retenga mejor.
- Por el contrario, la velocidad de calentamiento en la pirólisis no tiene efecto a simple vista.
- El sólido procedente de las reacciones de pirolisis llevadas a cabo en lecho agitado mecánicamente retiene ligeramente más que la dolomita, y bastante mejor que el de la planta de lecho fluidizado, siendo la diferencia más apreciable, el mayor contenido en cenizas de la muestra.
- La dolomita calcinada utilizada en este proyecto retenía más que en proyectos anteriores del grupo (Loscos, 2010), y creemos que es porque fue calcinada a una temperatura superior. Coincide con la bibliografía que habla de mejor capacidad como adsorbente calcinándola a temperaturas elevadas y con bajos tiempos de residencia.

7. TRABAJOS FUTUROS

- Se propone estudiar la duración de la dolomita como material desulfurante, para poder compararla con los chares de harinas como material desulfurante según criterios económicos. Comparar para un mismo periodo de tiempo, la cantidad de veces que habría que cambiar el lecho de chares de harinas frente a cantidad de veces que habría que cambiar el lecho de dolomita.

- Se propone hacer un estudio a mayor escala, para ver el tiempo de retención. No hay artículos que hablen del tiempo de duración/nº ciclos del char como desulfurante

- Emplear el propio char de la gasificación en una planta de gasificación para ver su potencial in situ, no con un gas sintético.

- Se debería estudiar las causas de la baja repetitividad de los experimentos, comprobando si es debido a la heterogeneidad de las muestras y evaluando a su vez las razones de dicha heterogeneidad.

- Analizar los compuestos presentes en las cenizas tras la desulfuración con otro método alternativo al análisis XRD.

- Analizar en mayor detalle los posibles riesgos de lixiviación y toxicidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. **Chaalá, A. y Roy, C.** Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. *Environ. Sci. Technol.* 37. 2003, 4517-4522.
2. **Coutand, M., y otros.** Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications. *Journal of Hazardous Materials* 150. Science direct, 2007, 522-532.
3. **Deydier, E., y otros.** Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: "Chemical and ecotoxicological studies". *Journal of Hazardous Materials* 146. 2007, 227-236.
4. **Mondini, C., y otros.** Soil application of meat and bone meal. Short-term effects on mineralization dynamics and soil biochemical and microbiological properties. *Soil Biology & Biochemistry* 40. 2008, 462-474.
5. **Coutand, M., y otros.** Evaluation of laboratory and industrial meat and bone meal combustion residue as cadmium immobilizing material for remediation of polluted aqueous solutions: "Chemical and ecotoxicological studies". *Journal of Hazardous Materials* 166. 2009, 945-953.
6. **Fryda, L., y otros.** Experimental investigation of fluidised bed co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse. *Fuel* 85. 2006, 1685-1699.
7. **Gulyurtlu, I., y otros.** Co-combustion of coal and meat and bone meal. *Fuel* 84. 2005, 2137-2148.
8. **Ayllon, M., y otros.** Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chem. Eng. J.* 121. 2006, 85-96.
9. **Conesa, J., Fullana, A. y Font, R.** Dioxin production during thermal treatment of meat and bone meal residues. *Chemosphere* 59. 2004, 85-90.
10. **Paisley, L. y Hostrup-Pedersen, J.** A quantitative assesment of the BSE risk associated with fly ash and slag from the incineration of meat and bone meal in a gas-fired power plant in Denmark. *Preventive Veterinary Medicine* 68. 2005, 263-275.
11. **Fedorowicz, E., Falcone, S. y Miller, B.** Biomass gasification as a mean of carcass and specified risk materials disposal and energy production in the beef rendering and meatpacking industries. *Energy & Fuels* 21. 2007, 3225-3232.
12. **McDonnell, Cummins y Fagan.** Co-fuelling of peat with meat and bone meal in a pilot scale bubbling bed reactor. *Energies* 3. 2010, 1369-1382.
13. **Senneca, O.** Characterisation of meat and bone meal for coal co-firing. *Fuel* 87. 2008, 3262-3270.
14. **Meng, X., y otros.** In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: a review. *Fuel Processing Technology* 91. 2010, 964-981.
15. **Alvarez-Rodríguez R. y Clemente-Jul, C.** Hot gas desulphuration with dolomite sorbent in coal gasification. *Fuel* 87. 2008, 3513-3521.
16. **García, B. y Takarada, T.** Ca ion-exchanged coal char as H₂S sorbent. *Fuel* 78. 1999, 573-58.
17. **Itaya, I., y otros.** Dry gas cleaning process by adsorption of H₂S into activated cokes in gasification of carbon resources. *Fuel* 88. 2009, 1665-1672.
18. **Sharma, S., y otros.** Recent developments in dry hot syngas cleaning processes. *Fuel* 89. 2010, 817-826.
19. **Tsukada, M., y otros.** Dry gas cleaning in coal gasification systems for fuel cells using composite sorbents. *Powder Technology* 180. 2008, 232-238.
20. **Perry.** Chemical Engineer's handbook.
21. **Engelen, K., y otros.** A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H₂S. *Chemical Engineering Science* 58. 2003, 665 - 670.

22. **Simell, P., y otros.** Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. *Catalysis Today* 27 . 1996, 55-62.
23. **W.F., ElSeviers y Verelst, H.** Transition metal oxides for hot gas desulphurisation. *Fuel* 78 . 1999, 601–612.
24. **Yrjas, P., lisa, K. y Hupa, M.** Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized. 1996.
25. **Cascarosa, E., y otros.** Characterization of the liquid and solid products obtained from the oxidative pyrolysis of meat and bone meal in a pilot-scale fluidised bed plant. *Fuel Processing Technology*. 2011a, (Accepted to be published), DOI: 0.1016/j.fuproc.2011.05.015. 2011 (a).
26. **Cascarosa, E., y otros.** Pyrolysis of meat-meal and bone-meal blends in a mechanically fluidized reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011 (b).
27. **Administración general del estado,.** *Información sobre EEB*.
28. **FECYT: Fundación española para la Ciencia y la Tecnología.** FECYT. [En línea] <http://www.fecyt.es/especiales/residuos/10b.htm>.
29. **Cámara oficial de comercio e Industria de Zaragoza.** Camara Zaragoza. [En línea] <http://www.camarazaragoza.com/medioambiente/docs/noticias/noticias104.pdf>.
30. **Ayllon, Aznar y Sanchez.** Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. 2006.
31. **Priyardarsan, S., y otros.** Co-gasification of blended coal with feedlot and chicken litter biomass. *Proceedings of the Combustion Institute* 30. 2005, 2973–2980.
32. **Ro, K., y otros.** Catalytic wet gasification of municipal and animal wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46. 2007, 8839-8845.
33. **Pascual, A.** Estudio de la aplicación de materiales sólidos obtenidos mediante el procesado termoquímico de fangos de EDAR para el tratamiento de gas de gasificación. *Proyecto Fin de Carrera Universidad de Zaragoza*. 2009.
34. **García y Muñoz.** MBM co-gasification in IGCC technology. 2002.
35. **SOGAMA.** <http://www.sogama.es/>. [En línea]
36. **SIRASA.** *Informe viabilidad valorización harinas*.
37. **R.A.Sharma.** http://www.energymanagertraining.com/announcements/issue25/winners_papers_Issue25/18_RASharma.pdf. [En línea]
38. **García y Takarada.** Ca ion-exchanged coal char as H₂S sorbent. 1999.
39. **Beck, J., y otros.** Effect of sewage sludge and meat and bone meal co-combustion on SCR catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 . 2004, 15–25.
40. **Devi, L., Ptasinski, K. y Janssen, F.** A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24. 2003, 125 – 140.
41. **García, R., Flores, R. y Mazenko, C.E.** Factors contributing to the poor bulk behavior of meat and bone meal and methods for improving these behaviors. *Bioresource Technology* 98 . 2006, 2852–2858.
42. **Gasco, L.** Estudio de la influencia de diferentes variables de operación, sobre los productos obtenidos en el proceso de co-gasificación de harinas cárnicas con hulla, en un reactor de lecho fluidizado. *Proyecto Final de Carrera*. 2009.
43. **Hepola, J. y Simell, P.** Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas. *Applied Catalysis B: Environmental* 14 . 1997, 305-321.
44. **Lopes, H., y otros.** Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidised bed reactor. *Fuel*. 2009.
45. **Loscos, T.** Limpieza del gas procedente del proceso de co-gasificación de carbón y lodos de depuradora. *Proyecto Fin de Carrera*. 2010.
46. **McDonnell, K., y otros.** Behaviour of meat and bonemeal/peat pellets in a bench scale fluidised bed combustor. *Energy* 26 . 2001, 81–90.

-
47. **Rapagnà, S., y otros.** Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier. *Bioresource Technology* 101 . 2010, 7123–7130.
 48. **Skodras, G., Grammelis, P. y Basinas, P.** Pyrolysis and combustion behaviour of coal-MBM blends. *Bioresource Technology* 98 . 2007, 1–8.
 49. **Soni, C.G., y otros.** Hydrogen production via gasification of meat and bone meal in two-stage fixed bed reactor system. *Fuel*. 2008.
 50. **Yu, J., y otros.** Sulfur removal property of activated-char-supported Fe-Mo sorbents for integrated cleaning of hot coal gases. *Fuel*. 2011.
 51. **Conesa, J.A, Fullana, A. y Font, R.** Thermal decomposition of meat and bone meal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 . 2003, 619-630.
 52. **SOGAMA.** Pliego de prescripciones técnicas en el complejo medioambiental de Cereda.