
ANEXOS

INDICE DE TABLAS

Tabla A- 1: Plantas que pueden incinerar harinas cárnicas en España.....	11
Tabla A- 2: Aplicaciones del gas gasificación según el agente gasificante utilizado	17
Tabla A- 3: Límite emisiones contaminantes.....	23
Tabla A- 4: Limite de sulfuro (ppmv= $\mu\text{g}/\text{mL}$) para varias aplicaciones del gas sintético.....	24
Tabla A- 5: Reacción de sulfatación directa.....	25
Tabla A- 6: Reacción de calcinación sorbentes cálcicos.....	25
Tabla A- 7: Reacción de la sulfatación de sorbentes cálcicos.....	25
Tabla A- 8: Reacción lateral sorbentes cálcicos.....	25
Tabla A- 9: Reacciones de formación de sulfuros.....	26
Tabla A- 10: Reacciones de regeneración sorbentes de óxidos metálicos.....	26
Tabla A- 11: Reacción en paralelo a la regeneración de los sorbentes de óxidos metálicos.....	27
Tabla B- 1: Composición harinas cárnicas usadas en lecho fluidizado.....	31
Tabla B- 2: Condiciones operación en planta de lecho fluidizado.....	32
Tabla B- 3: Composición harinas cárnicas usadas en la planta de pirólisis de lecho agitado mecánicamente.....	33
Tabla B- 4: Condiciones operación planta con lecho agitado mecánicamente.....	34
Tabla B- 5: Composición gas patrón.....	35
Tabla B- 6: Composición chares de pirólisis en lecho fluidizado.....	36
Tabla B- 7: Composición chares obtenidos en la planta de pirólisis agitada mecánicamente.....	37
Tabla B- 8: Poder calorífico superior char obtenido en la planta de pirólisis de lecho agitado mecánicamente.....	38
Tabla B- 9: Composición de la dolomita.....	39
Tabla B- 10: Porosidades de los distintos materiales empleados para desulfurar.....	40
Tabla B- 11: Superficies específicas Cenizas tras el experimento.....	42
Tabla C- 1: Condiciones operación en las columnas del cromatógrafo para los experimentos.....	50
Tabla C- 2: Canal por el que son detectados los gases por el cromatógrafo.....	50
Tabla D- 1: Medidas burbujímetro a diferentes aperturas del medidor.....	54
Tabla D- 2: Apertura medidor según el caudal deseado.....	54
Tabla D- 3: Caudales y sus correspondientes masas de lecho.....	56
Tabla E- 1: Reacciones de equilibrio en la gasificación.....	60
Tabla E- 2: Reacciones de hidrocarburos en el gas.....	60
Tabla E- 3: Reacciones de formación de sulfuros.....	60
Tabla E- 4: Condiciones de operación pirólisis en lecho fluidizado.....	74
Tabla E- 5: Superficie específica char _{FL, 1 y 3}	75
Tabla E- 6: Análisis inmediato y elemental char _{FL, 1 y 3}	75
Tabla E- 7: Superficie específica cenizas _{LF, 2, 3}	76
Tabla E- 8: Superficie específica de las cenizas con distintas velocidades de agitación mecánica.....	80
Tabla E- 9: Composición chares según la agitación mecánica con la que han sido generados.....	81
Tabla E- 10: mg S emitidos en 125,67 minutos según el material y la temperatura.....	87

Tabla E- 11: mg S retenidos/g de sólido con distintos materiales y temperaturas	88
Tabla E- 12: Peso dolomita antes y después calcinación, % en cenizas.....	89
Tabla E- 13: Peso chares de pirólisis de lecho fluidizado antes y después calcinación, % cenizas.....	89
Tabla E- 14: mg S retenido por g de cenizas para diferentes materiales y temperaturas	90
Tabla E- 15: Error planta. % H ₂ S promedio.....	91
Tabla E- 16: Cálculos error de la planta	91
Tabla E- 17: Error de la planta	91

INDICE DE FIGURAS

Figura B- 1: Esquema planta pirólisis de lecho fluidizado.....	32
Figura B- 2: Esquema de la planta de pirólisis con agitación mecánica.....	34
Figura B- 3: Char y cenizas de pirólisis con lecho fluidizado.....	37
Figura B- 4: Char de pirolisis con el lecho agitado mecánicamente.....	38
Figura B- 5: Cenizas de carne (a la izquierda, experimento 11) y cenizas de hueso (experimento 9) de pirolisis con el lecho agitado mecánicamente.....	38
Figura B- 6: Dolomita secada y calcinada.....	39
Figura B- 7: Análisis XRD del char _{LF,2}	41
Figura B- 8: Análisis XRD del char _{LF,3}	41
Figura B- 9: Análisis XRD del Char _{LF,1} tras el experimento a 800°C y 50mLN/min.....	42
Figura C- 1: Esquema de la planta de desulfuración de un gas de gasificación.....	45
Figura C- 2: Fotografía de la planta de desulfuración de un gas de gasificación.....	45
Figura C- 3: Medidor de flujo másico.....	47
Figura C- 4: Controlador de flujo másico.....	47
Figura C- 5: Diseño del reactor de cuarzo.....	47
Figura C- 6: Horno con el reactor en su interior.....	48
Figura C- 7: Cromatógrafo de gases.....	49
Figura D- 1: % Retención H ₂ S. Lecho: Cen _{FL,1} a 900°C diferentes caudales.....	57
Figura D- 2: % Retención H ₂ S. Lecho: Cen _{FL,1} a 700°C a diferentes caudales.....	57
Figura E- 1: Reproducibilidad: % Retención H ₂ S. Lecho: Dolomita a 900°C 50 mLN/min.....	59
Figura E- 2: Retención de S. Lecho: Char _{LF,1}	61
Figura E- 3: %Vol C ₂ H _m . Lecho: char _{FL,1}	62
Figura E- 4: %Vol CO ₂ . Lecho: char _{FL,1}	63
Figura E- 5: %Vol CO. Lecho: char _{FL,1}	64
Figura E- 6: %Vol. H ₂ Lecho: Char _{LF,1}	64
Figura E- 7: %Vol. CH ₄ . Lecho: Char _{LF,1}	65
Figura E- 8: %Retención S. Lecho: Cenizas _{LF,1}	66
Figura E- 9: % Vol. H ₂ . Lecho: Cenizas _{LF,1}	67
Figura E- 10: % Vol. CO. Lecho: Cenizas _{LF,1}	67
Figura E- 11: % Vol. C ₂ H _m . Lecho: Cenizas _{LF,1}	67
Figura E- 12: %Vol. CO ₂ . Lecho: Cenizas _{LF,1}	68
Figura E- 13: %Vol. CH ₄ . Lecho: Cenizas _{LF,1}	68
Figura E- 14: Comparación a distintas temperaturas del poder de retención del char _{LF,1} y las cenizas _{LF,1}	69
Figura E- 15: Ampliación A-34.....	69
Figura E- 16: % Retención S a diferentes temperaturas. Lecho: Cen _{FL,2}	70
Figura E- 17: % Retención S Lecho: Char _{FL,2}	71
Figura E- 18: % Retención S Lecho: Cen _{FL,3}	71
Figura E- 19: % Retención S Lecho: Char _{FL,3}	71
Figura E- 20: %Vol. C ₂ H _m . Lecho: Char _{FL,2} y Char _{FL,3}	71

Figura E- 21: %Vol. C ₂ H _m . Lecho: Cen _{FL, 2} y Cen _{FL, 3}	71
Figura E- 22: %Vol. H ₂ . Lecho: Char _{FL, 2} y Char _{FL, 3}	72
Figura E- 23: %Vol. H ₂ . Lecho: Cen _{FL, 2} y lecho Cen _{FL, 3}	72
Figura E- 24: %Vol. CO. Lecho: Char _{FL, 2} , lecho Char _{FL, 3}	72
Figura E- 25: %Vol. CO. Lecho: Cen _{FL, 2} y lecho Cen _{FL, 3}	72
Figura E- 26: %Vol. CO ₂ . Lecho: Char _{FL, 2} y lecho Char _{FL, 3}	72
Figura E- 27: %Vol. CO ₂ . Lecho: Cen _{FL, 2} y lecho Cen _{FL, 3}	72
Figura E- 28: %Vol. CH ₄ . Lecho: Char _{FL, 2} , lecho Char _{FL, 3}	73
Figura E- 29: %Vol. CH ₄ . Lecho: Cen _{FL, 2} y lecho Cen _{FL, 3}	73
Figura E- 30: Comparación % Retención S chares (fluidizado)	74
Figura E- 31: Comparación %Retención S cenizas (fluidizado)	76
Figura E- 32: % Retención S. Lecho: cen _{MEC, 11} y cen _{MEC,9}	77
Figura E- 33: % Retención S. Lecho: char _{MEC, 11} y char _{MEC, 9}	77
Figura E- 34: % Retención S. Lecho: cen _{MEC, 1} y cen _{MEC, 3}	77
Figura E- 35: %Vol. H ₂ . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	78
Figura E- 36: %Vol. CO. Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	78
Figura E- 37: %Vol. CO ₂ . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	78
Figura E- 38: %Vol. CH ₄ . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	79
Figura E- 39: %vol C ₂ H _m . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	79
Figura E- 40: % Retención S. Lecho: cen _{MEC, 2} , cen _{MEC, 1}	80
Figura E- 41: % Retención S. Lecho: cen _{MEC, 8} , cen _{MEC, 11}	80
Figura E- 42: %Vol. H ₂ . Lecho: cen _{MEC 2, 1, 8,11}	81
Figura E- 43: %Vol. CO. Lecho: cen _{MEC 2, 1, 8,11}	81
Figura E- 44: %Vol. CO ₂ . Lecho: cen _{MEC 2, 1, 8,11}	82
Figura E- 45: %Vol. CH ₄ . Lecho: cen _{MEC 2, 1, 8,11}	82
Figura E- 46: %Vol. C ₂ H _m . Lecho: cen _{MEC 2, 1, 8,11}	82
Figura E- 47: % Retención S. Lecho: cen _{MEC, 3} , cen _{MEC, 11}	83
Figura E- 48: % Retención S. Lecho: cen _{MEC, 9} , cen _{MEC, 1}	83
Figura E- 49: %Vol. C ₂ H _m . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	84
Figura E- 50: %Vol. H ₂ . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	84
Figura E- 51: %Vol. CO. Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	84
Figura E- 52: %Vol. CO ₂ . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	84
Figura E- 53: %Vol CH ₄ . Lecho: cen _{MEC 11, 9, 1,3}	84
Figura E- 54: Emisiones % H ₂ S con carbón activo	85

A. ANTECEDENTES

En este anexo se amplía la información de la memoria para explicar el contexto y la utilidad de este PFC.

Primero se explicará la problemática de las harinas cárnicas, más tarde, puesto que pueden ser una opción para su valorización, se pasará a explicar ciertos procesos termoquímicos (concretamente la combustión, pirolisis y gasificación), y la última parte se centrará sobre las diferentes opciones para la eliminación del sulfuro de hidrogeno de los gases resultantes de estos procesos por razones ambientales o de protección de equipos.

A.1. Harinas cárnicas

A.1.1. Encefalopatía espongiforme bovina

Las Encefalopatías Espongiformes Transmisibles (TSE) (o enfermedades priónicas), son unas enfermedades degenerativas del sistema nervioso central que llevan a la muerte. Dentro de ellas podemos encontrar las que afectan a animales (por ejemplo en el caso de los bovinos, la encefalopatía espongiforme bovina) y las que afectan a los humanos.

La encefalopatía espongiforme bovina (EEB) es la enfermedad comúnmente llamada “mal de las vacas locas”, dándose los primeros casos conocidos en el Reino Unido en los 80.

La enfermedad está causada por un agente transmisible no convencional que es una proteína infecciosa denominada prión. Este prión se va replicando y conforme se acumula en las células neuronales va causando la muerte celular (a vista de microscopio se ve como unas vacuolas, es decir, la esponjación del órgano afectado).

La vía de transmisión conocida es por ingestión de otros animales afectados por el prión, pero se cree que hay riesgo de transmisión vertical (madre-hijo).

Los periodos de incubación son largos (como en todas las TSE) de unos 4 o 5 años (27).

A.1.2. Las harinas cárnicas

Las harinas cárnicas son un producto procedente del tratamiento de animales terrestres de sangre caliente muertos por causas naturales y subproductos de matadero, salas de despiece y carnicerías a los que se puede haber extraído parte de la grasa.

Antiguamente se usaba como complemento alimenticio para el ganado, pero tras diversos brotes de TSE se comenzó a restringir.

Además, se cree que la exposición al prión puede causar la enfermedad de Creutzfeldt-Jakob (ECJ) en los humanos, por consumo o contacto con bovinos que presentan EEB.

Por todo esto desde el año 2003 entró en vigor el reglamento CE 1774/2002 relativo a los subproductos animales no destinados al consumo humano, en el que se prohíbe la alimentación animal con estos subproductos, y establece criterios exigentes para su tratamiento y eliminación.

La producción de harinas cárnicas en la Unión Europea supera los 3.5 millones de toneladas al año, con lo que se plantea un gran problema con la gestión de este residuo.

A.1.3. Procedencia y producción

En Europa desde el 2003, las harinas y otros subproductos animales se clasifican en función de la categoría en la que están agrupadas sus fuentes:

- Categoría 1: incluye los subproductos que vienen de animales sospechosos de tener TSE o bien materiales de riesgo específico (SRM: cadáveres de animales y desechos como cráneos, médula espinal, intestino o bazo)
- Categoría 2: subproductos de animales que tenían riesgo de infección que no sean las TSE, animales muertos que no habían sido sacrificados o animales sacrificados para erradicar una enfermedad.
- Categoría 3: subproductos derivados de la producción de bienes para el consumo humano mediante el sacrificio de animales sin signos de enfermedades (2).

Los animales enfermos, la médula espinal y el cráneo son considerados por tanto partes peligrosas, y son incinerados inmediatamente.

Con el resto de residuos, se sigue un proceso para transformarlos en harinas: se mezclan y trituran los despojos y huesos, se cuecen al vapor en un digestor, esterilización y secado. Tras dicho tratamiento se obtiene un subproducto que se prensa para separar el material en dos partes, una líquida (grasa), y, otra sólida que se seca y se pasa por un molino para obtener la harina cárnica.

A.1.4. Legislación sobre la eliminación

Desde Julio de 1994, para controlar las Encefalopatías Espongiformes Transmisibles de los animales se ha restringido el uso de subproductos animales como aditivos ricos en proteínas en los piensos animales.

Mediante los [Reales Decretos 1911/2000, de 24 de noviembre](#), y [3454/2000, de 22 de diciembre](#), y posteriormente el Real Decreto 100/2003 del 24 de enero, de acuerdo con lo establecido en la normativa comunitaria, se han puesto en marcha una serie de medidas para la erradicación y el control de las encefalopatías espongiformes transmisibles de los animales de las especies bovina, ovina y caprina, que, entre otros aspectos, incluyen la prohibición de utilizar harinas de origen animal en la alimentación de los animales de producción y la de separar los materiales especificados de riesgo para su posterior destrucción en condiciones adecuadas de salubridad e higiene.

Según Conesa 2004 (9) la única forma de conseguir la total desactivación del prión es mediante el uso de un tratamiento con hipoclorito de sodio fuerte.

Pero normalmente se sigue las condiciones especificadas en el [anexo I del Real Decreto 1911/2000](#) (directiva 99/534/EC) para la destrucción de los materiales especificados de riesgo mediante su transformación en harinas:

- 133°C
- Presión absoluta por vapor saturado (el aire de la cámara se evacúa y se sustituye por vapor) mayor de 3 bares.
- Durante 20 minutos sin interrupción
- Dimensión máxima de partículas: 50 mm

Según el Comité de dirección científica de la Unión Europea (SSC), la reducción del riesgo debido a este procesado es mayor a 1000 (10).

O bien la otra opción es que sea destruido por combustión a 850°C por lo menos durante 2 segundos (8).

En este caso, el proceso reduce el riesgo de infectividad de EEB por 10⁶ (10).

Por lo tanto, se habrá producido la inactivación del prión causante de la enfermedad y, consecuentemente, las harinas resultantes del proceso de transformación han perdido su carácter infeccioso y pueden por tanto ser gestionadas como cualquier residuo no peligroso, bien mediante su valorización energética o bien mediante su depósito en vertederos autorizados para ello.

Partiendo de la base de que se ha desactivado el prión, puede ser interesante la valorización energética, sustituyendo en parte los combustibles habituales utilizados en centrales térmicas o cementeras, por las harinas cárnicas.

Con un simple cambio en el sistema de alimentación, se pueden utilizar las instalaciones ya disponibles sin necesidad de obtener una nueva licencia, siempre que se cumplan las cantidades máximas de harinas de origen animal a valorizar:

- a. Si la valorización energética se realiza en hornos de fábricas de cemento o de productos cerámicos, la cantidad de harinas de origen animal a valorizar no superará el 10 % de la capacidad de producción individual de cada planta.
- b. Si la valorización energética se realiza en centrales térmicas, la energía procedente de la valorización de harinas de origen animal no superará el 10 % de la energía total generada en cada central, cuando se utilicen residuos como combustible, o el 5 % cuando se utilicen combustibles fósiles (28).

El Plan Nacional Integrado de Residuos que ha desarrollado el Gobierno central, el Plan GIRA (Gestión Integral de Residuos de Aragón) promovido por el Gobierno Autonómico y el Plan SANDACH definen dentro de sus contenidos que los residuos deben ser valorizados de forma que la energía que contienen sea aprovechada, encaminando la sociedad hacia un tratamiento más sostenible de los residuos que produce.

La legislación en España permite que cada comunidad autónoma decida, y en el caso de Aragón, según el Plan de Gestión Integral de Residuos de Aragón prohíbe la incineración de residuos (29).

A.1.5. Eliminación de harinas

Debido al cambio en la legislación que prohíbe el uso de harinas cárnicas como complemento alimenticio para animales, se tiene una gran cantidad de residuos que anteriormente no eran considerados como tal, y es necesario eliminarlos.

Una solución puede ser depositarlo en vertederos (destruyendo previamente el príón), otra es la combustión o la incineración pero genera controversia la emisión de cenizas y dioxinas.

El hecho de que actualmente se esté incinerando o enterrando en vertederos las harinas supone en la mayoría de los casos pagar por la eliminación del residuo, por lo que finalmente el residuo no se valoriza sino que se destruye de forma conveniente, siendo los ganaderos y sobre todo la administración los que sufren el incremento de costes que estos produce.

La composición de las harinas es aproximadamente 50% proteínas, 35% cenizas, 10% grasas y 5% humedad. Esto hace que la proporción de cenizas sea similar a la de los combustibles habituales, lo que permite su valorización energética (11).

Las harinas cárnicas tienen un alto poder calorífico y son fácilmente inflamables. Este alto poder calorífico hace que una tonelada de harinas cárnicas sea equivalente, energéticamente hablando, a 1,5 toneladas de basura común.

Así que podría utilizarse como sustituto de los combustibles habituales en incineración y combustión (en las proporciones de alimentación que marca la legislación).

Pero no está bien visto socialmente, ya que “quemar” el residuo se ve como una pérdida de energía simplemente, y medioambientalmente es nefasto por las emisiones de cenizas y dioxinas y furanos. Atendiendo únicamente a criterios medioambientales no es tan negativo. Sustituyendo parte de los combustibles fósiles por harinas cárnicas se usa menos combustible fósil así que la emisión neta de gases de efecto invernadero se ve reducida, y además, está demostrado que la incineración de residuos de origen animal genera menos dioxinas, furanos y cenizas que la incineración de lodos de depuradora o de residuos derivados del combustible(8).

Por otro lado, hay que tener en cuenta que la combustión de harinas tiene algunas desventajas. Por ejemplo, aparecen problemas de aglomeración de cenizas a altas temperaturas (debido al alto contenido en fósforo), con lo que se necesita alimentar MBM (harinas cárnicas) con otro material (carbón, turba) para asegurar la combustión (30). También se ha estudiado la posibilidad de añadir aditivos con dolomita para prevenir este problema.

En el caso de Aragón, la empresa SIRASA (Sociedad de Infraestructuras Rurales de Aragón S.A) es la encargada de la gestión de subproductos animales. SIRASA recoge los

subproductos en sus puntos de producción (granjas y otras explotaciones), y posteriormente los transforma (en las instalaciones de la Muela o de Lleida) en harinas cárnicas. Más tarde son llevados a otras comunidades autónomas para su aprovechamiento energético.

A.1.5.1. Incineración

Las harinas cárnicas pueden incinerarse en varias plantas:

- En plantas de incineración: En una incineradora, la temperatura alcanzada en la zona principal de la incineración es de 800-1000⁰C, siendo la exposición total de unos 30 o 45 minutos.

Si la cantidad de harinas no excede el 10-25% del total, el funcionamiento del incinerador puede mantenerse fácilmente en los límites de operación.

Puesto que esas harinas posteriormente se pueden emplear como componente del cemento, el porcentaje de harinas alimentadas con el carbón en la co-combustión dependerá de las cenizas requeridas para los aditivos del cemento. En España por ejemplo es del 15% (6) (9).

- En plantas incineradoras de residuos peligrosos: no hay problemas de emisiones porque cuentan con numerosos filtros.

El problema es el elevado poder calorífico de las harinas, que restringe su uso en estas plantas.

- Plantas incineradoras de lodos de depuradora: es muy factible dada la consistencia similar de las harinas y los lodos.

La elevada presencia de nitrógeno puede provocar formación de óxidos de nitrógeno, así que habría que instalar sistemas adecuados de depuración de gases.

- Co-incineración en cementeras: Es la forma más habitual de incinerar harinas. Quedan como un componente más del clinker que se usará para hacer cemento.

Tabla A- 1: Plantas que pueden incinerar harinas cárnicas en España

Empresa incineradora	nº Hornos	Capacidad	Región
Cementos Reazola SA	2 Plantas	Alta capacidad	País Vasco
Cementos Lemona SA	1 Planta	Alta capacidad	País Vasco
Incineradora de pequeños animales	1 Planta	Baja capacidad	Navarra
Industrias Suescun SAU	1 Planta	Alta capacidad	Navarra
Crematorio de animales de compañía Brañavalera	1 Planta	Alta capacidad	Asturias
Prinascan SL	1 Planta	Alta capacidad	Asturias
Matadero de Logroño	1 Planta	Alta capacidad	La Rioja
Asocarsa	1 Planta	Baja capacidad	Castilla y León
Dehesa Grande	1 Planta	Dir. 2000/76/CE	Castilla y León

Fuente: SIRASA

En el caso de Aragón, teniendo en cuenta que por ley no se pueden incinerar residuos, la empresa gestora (SIRASA) recoge las harinas y las traslada para su incineración en otra comunidad autónoma (Valencia), con el coste económico correspondiente debido al transporte y por otro lado el coste de oportunidad (perdemos valorizar energéticamente un residuo).

A.1.5.2. Depósito en vertederos

Puesto que al depositarlos no se destruye la proteína causante de la infección, hay que tratar los residuos antes de su deposición en un vertedero [condiciones vistas anteriormente en el apartado A.1.4].

Posteriormente, deben estar en un vertedero controlado, donde se vigilen los lixiviados así como que no se formen gases que favorezcan la combustión y produzcan incendios incontrolados.

Cabe resaltar que es una pérdida energética, ya que las harinas cárnicas tienen poder calorífico, y no están siendo utilizadas.

A.1.5.3. Alternativas para la eliminación

La directiva 1999/31/CE del Consejo relativa al vertido de residuos pretende reducir, hasta junio del 2016, la fracción de residuos municipales biodegradables destinados a vertedero a menos del 35% de la cantidad total en peso. Así que se tienen que buscar alternativas para su eliminación o minimización, ante los inconvenientes de las opciones que se acaban de mencionar, se buscan nuevas técnicas.

Una opción es la producción de biogás, ya que el proceso controlado de digestión anaerobia es uno de los más idóneos para la reducción de emisiones de efecto invernadero, el aprovechamiento energético de los residuos orgánicos y el mantenimiento y mejora del valor fertilizante de los productos tratados. A pesar de que se está estudiando no han sido aplicados directamente en una planta en España.

Pero las harinas animales tienen un bajo contenido en materia orgánica de fácil degradación y conviene utilizar una co-digestión para mejorar los resultados obtenidos de biogás (aumentar el porcentaje de biogás). Por ello, diferentes residuos que confieran un mayor contenido en materia orgánica se podrían eliminar conjuntamente con las harinas.

Gracias a su poder calorífico (similar a la madera) y su composición (porcentaje de cenizas) el residuo es apto para ser valorizado energéticamente. Así que, la mayoría de las investigaciones actuales van dirigidas a un tratamiento termoquímico, Los más usados son la co-combustión (más habitual, pero energéticamente menos eficiente, solo obtienes el calor de quemar un residuo), la pirolisis y la gasificación.

En base a esta problemática, se comenzó a evaluar en el grupo de procesos termoquímicos de la Universidad de Zaragoza la viabilidad de una valorización energética de estos residuos.

En el presente proyecto fin de carrera, se estudia conseguir una valorización adicional, al emplear los residuos de la valorización energética como material desulfurante para cumplir los límites medioambientales exigidos por la legislación.

A.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. Se obtienen normalmente conversiones elevadas de la materia prima, en torno al 85-95 % de la materia orgánica, con una alta eficacia y relativamente poca sensibilidad al variar entre distintos tipos de materiales de biomasa en la alimentación. Estos procesos se pueden dirigir hacia los productos más convenientes, aunque los métodos disponibles en la actualidad no generan un único producto, sino que proporcionan mezclas de sólidos, líquidos y gases.

La intención de este proyecto fin de carrera es estudiar la viabilidad del uso de un residuo de la propia pirólisis de las harinas, como material desulfurante, así que se van a explicar los diferentes procesos termoquímicos usados en la valorización de residuos:

A.2.1. Pirolisis

Además de ser un proceso termoquímico en sí mismo, la pirolisis puede considerarse una etapa previa en los procesos de gasificación y combustión, y es la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno (es decir, bajo una atmósfera reductora) o cualquier otro reactante. Consiste en un calentamiento en una atmósfera 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 llega a ser prácticamente completa alrededor de los 550 °C.

En la pirolisis, el producto más interesante es el producto líquido, pero presenta el problema de la elevada cantidad de compuestos nitrogenados que pueden crear problemas medioambientales cuando es utilizado posteriormente.

Según Chaala y cols. (2003), que hicieron un análisis termogravimétrico de la pirolisis de harinas, en este proceso hay varias etapas diferenciadas:

- Deshidratación de las harinas cárnicas
- Evaporación de los compuestos de bajo peso molecular y reacciones de descomposición en las que se rompe el enlace C-C
- Es cuando la mayor parte de reacciones de degradación se producen. Se descomponen la mayor parte de los compuestos orgánicos intermedios.
- Por último, se tiene la descomposición de la fracción hueso

Las tres fracciones que se obtienen a partir de la pirólisis de un residuo son:

- Gas no condensable: es un gas que contiene básicamente H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_6 y otros gases que dependen de las características del material a pirolizar. Líquido combustible (aceite o alquitrán): Es líquido a temperatura ambiente y contiene cientos de compuestos químicos como ácido acético, metanol, acetona y fenoles.
- Un char: es el sólido que está formado básicamente por carbón y por algún material inerte que haya entrado al proceso.

Este sólido presenta los mismos metales que había en las harinas cárnicas iniciales, pero al perder gran parte del carbono, su concentración ha aumentado (1). Podría ser empleado en co-combustión con carbón u otros fueles, 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.

Ya que es el material utilizado en el presente proyecto, más tarde se explicará más en profundidad sus características y aplicaciones.

Ayllón y cols. (2006) explica que la cantidad de gas aumenta con la temperatura, lo mismo que la del líquido (hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$) y por el contrario, la del sólido desciende.

El rendimiento a char se ve favorecido a alta temperatura ($900\text{ }^\circ\text{C}$). A esa temperatura, el sólido se vuelve más poroso, aumenta su superficie específica y tiene mejores propiedades adsorbentes.

Pero por el contrario, para favorecer la formación de gas y líquido (lo que realmente interesa, energéticamente hablando), interesa trabajar a temperaturas más bajas, hasta los $600\text{ }^\circ\text{C}$. Con lo que el char será peor adsorbente (8).

Otro factor que afecta a la calidad del char es el ratio de calentamiento, conforme mayor sea, menos poroso resultará el char (20).

A.2.2. Gasificación

La gasificación implica la combustión parcial de un fuel carbonoso o de hidrocarburos para generar un gas combustible de bajo-medio poder calorífico (entre $3.5\text{-}6\text{ MJ/m}^3$), compuesto en su mayoría por CO , CO_2 , H_2 y N_2 (este último, en el caso de que se emplee aire como fuente de O_2).

Las diferentes etapas de la gasificación son:

- Secado: etapa en la que se evapora la humedad
- Pirólisis o descomposición térmica: se produce una descomposición del combustible en tres tipos de compuestos: gases volátiles, alquitranes volátiles y sólido carbonoso, por rotura de enlaces debido a la temperatura.

En esta etapa se debe favorecer la producción de gases frente a alquitranes. Esto se consigue con partículas de combustible pequeñas, o aumentando la temperatura en la etapa de pirólisis.

- Gasificación del sólido carbonoso: se tiene una oxidación del sólido carbonoso por el H₂O. Esta etapa es la controlante (es la más lenta).

La gasificación es endotérmica, y la energía necesaria para que se produzca se obtiene de la combustión del char en el fondo del gasificador, por ello se mete algo de O₂. Pero la gasificación propiamente, sucede con el vapor de H₂O (31). Es decir, la gasificación ocurre en una atmósfera reductora.

La gasificación es un camino más limpio y eficiente para la producción de energía que la combustión de combustibles sólidos. Concretamente la gasificación húmeda genera más energía que la combustión, especialmente con residuos de bajo contenido en sólidos (32).

La temperatura de operación es uno de los parámetros más importantes. Altas temperaturas permiten conseguir una mayor conversión del carbón y un bajo contenido en alquitranes. Sin embargo, temperaturas demasiado altas disminuyen el rendimiento energético y aumentan el riesgo de la sinterización y aglomeración de las cenizas. En general, la temperatura a la que se suele trabajar es entre 800 °C y 1100 °C.

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

Tabla A- 2: Aplicaciones del gas gasificación según el agente gasificante utilizado

AGENTE GASIFICANTE	GAS OBTENIDO	APLICACIONES
Aire+ H ₂ O	Bajo poder calorífico (4-7 MJ/Nm ³)	<ul style="list-style-type: none"> • Como combustible en hornos, etc. • para generación de electricidad en ciclos combinados
O ₂ + H ₂ O	Medio poder calorífico (10-18 MJ/Nm ³)	<ul style="list-style-type: none"> • Como combustible • Generación de electricidad en ciclos combinados • Como gas de síntesis
H ₂ +H ₂ O (hidrogasificación)	Alto poder calorífico (> 30 MJ/Nm ³)	<ul style="list-style-type: none"> • Como gas natural sintético (CH₄)

Económicamente la opción realmente viable a escala industrial es la primera, y como es la opción escogida para simular el gas de gasificación del presente proyecto, vamos a detallar más el proceso.

Las reacciones que tienen lugar están en el apartado 4 de la memoria (resultados).

El gasificador es básicamente un incinerador, pero operando bajo condiciones reductoras.

Los gasificadores pueden ser:

- De lecho móvil: El sólido se introduce por la parte superior (cae por gravedad) y el gas gasificante entra por la parte inferior.

El contacto es a contracorriente y se tienen zonas muy diferenciadas para cada etapa.

El problema es que en la zona donde se produce la pirolisis no se tienen elevadas temperaturas a causa del gas que asciende, y se formarán alquitranes.

- De lecho fluidizado: el sólido se introduce al lecho por la parte inferior, así la etapa de la pirolisis sucede a mayor temperatura que en el caso de lecho móvil.

Las ventajas del lecho fluidizado son la posibilidad de usar un amplio rango de combustibles y la de poder añadir aditivos al lecho para controlar las emisiones (12).

Por otro lado, en este reactor el sólido se encuentra en mezcla perfecta (lo que implica una temperatura constante), con lo que disminuye la conversión (más difícil conseguir que todo gasifique).

- a- Gasificador de lecho de arrastre: en el que las partículas pueden ser arrastradas. Al disminuir el tamaño del sólido (con lo que disminuirá el tiempo de residencia en el reactor) pasamos de un lecho fluidizado a un gasificador de lecho de arrastre,

- b- De lecho fluidizado burbujeante donde las partículas se encuentran en suspensión;

Este lecho es especialmente propicio para combustibles de biomasa, es decir, biocombustibles heterogéneos. Su principal ventaja es un mayor tiempo de residencia a menores velocidades de fluidización. Hay estudios que hablan de una mejora en la retención del H₂S al recircular las cenizas volantes del ciclón (12).

- c- Fluidizado circulante donde parte de las partículas son arrastradas y vueltas a recircular.

A nivel industrial los reactores de lecho fluidizado más utilizados son los de arrastre, ya que es el que más capacidad de procesar tiene (mayor velocidad del gas, más caudal).

En este proyecto se utiliza char procedente del proceso de pirolisis de harinas cárnicas, pero cabe resaltar que el char de gasificación de harinas cárnicas todavía no ha sido estudiado en profundidad. Dado que la composición química del char de gasificación de harinas es similar a la composición química del char de pirolisis de harinas, podría estudiarse el uso de este char como material adsorbente del H₂S como se han estudiado los chares de pirolisis. Este uso, implicaría, entre otras ventajas, el aprovechamiento in situ de un residuo, con el consiguiente ahorro económico.

A.2.3. Tratamientos termoquímicos de harinas cárnicas

Actualmente las cenizas de categoría 1 y 2 se incineran en cementeras, pero para las de categoría 3 (las de bajo riesgo), no existe capacidad en las cementeras, y se almacenan. Una solución viene dada por sus propiedades como combustible (presentan un poder calorífico aceptable) en co-combustión en plantas de generación eléctrica. No obstante uno de los problemas más importantes es que las cenizas no son un residuo recuperable, por ello más tarde se mencionan las aplicaciones que se están investigando para la eliminación o reutilización de este residuo procedente de la valorización energética de las harinas cárnicas.

Las harinas cárnicas suelen ser materiales libres de humedad, granulados, y pegajosos, que contienen fragmentos de huesos y con un gran porcentaje de volátiles y cenizas (hasta un 30% en peso). El poder calorífico inferior (PCI) va desde 17 a 20 MJ/kg (similar al de la madera), con lo que pueden ser valorizados energéticamente.

Además en la combustión de desechos industriales y municipales se reduce el volumen del desecho entre un 70 y un 90% (20), lo que hace que sea una gestión de desechos atractiva.

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

Basándonos en lo anteriormente expuesto, todo indica a que los tratamientos termoquímicos son una buena opción para valorizar las harinas cárnicas, pero se tiene como desventajas que las harinas producen problemas de corrosión y de fusión conforme mayor es su contenido en álcalis y que su alimentación al reactor requiere adaptaciones de las plantas (debido su alto contenido en grasas).

En España está restringido el uso de harinas en plantas de co-combustión para generación eléctrica debido a problemas de almacenamiento en la planta, por la necesidad de dar un tratamiento previo al material antes de alimentarlo al horno, por problemas de corrosión y ensuciamiento y por las emisiones adicionales que producen.

En cambio, en Alemania tenemos por ejemplo una planta de 75 MW que utiliza un combustor en lecho fluidizado con un 50-60% de MBM en la alimentación. Esta planta, ha deducido que el uso de MBM ha reducido las emisiones de C y CO y ha llevado a una incineración más estable (11).

El porcentaje de alimentación depende en gran parte de los límites de cenizas(9). Según Chaala and Roy (2003), la cantidad de cenizas está relacionada con la cantidad de hueso que haya en la alimentación, y por tanto, a mayor proporción de hueso, menor será el poder calorífico (6).

La tecnología usada habitualmente para los tratamientos termoquímicos de harinas cárnicas es un combustor de lecho fluidizado, ya que es capaz de convertir el fuel completamente a temperaturas más bajas (750-900°C) que los combustores ordinarios, y además admite un gran rango de combustibles (con características físicas y químicas distintas) y el uso de diferentes aditivos en el lecho para disminuir las emisiones (12).

Sería conveniente utilizar combustores de lecho fluidizado burbujeante ya que permiten operar con mayores tiempos de residencia para menores velocidades de fluidización, a pesar de presentar como desventaja la aglomeración de las cenizas en el lecho, lo que lleva a una pérdida de la fluidización. Otra desventaja es que el sulfuro se combina con las cenizas de álcali y forma sulfatos que corroen las superficies de intercambio de calor.

El calcio presente en las harinas, podría ayudar, aumentando el punto de fusión. Además hay estudios (12) (8) que hablan de la viabilidad de las harinas para retener el SO₂, esto unido a que las harinas tienen menos azufre que el carbón, hace que sean una alternativa con menos emisiones de SO₂ como más tarde se explicará.

Respecto a la temperatura de operación, en el caso de combustión con biomasa ordinaria, Lopes y cols. (2009) trabajaba a 800-850°C, y cuando lo hacía con harinas, trabajó a menos de 780°C o a más de 820°C para evitar la aglomeración (7).

Puesto que a temperaturas bajas se retiene menos SO₂ porque la descomposición del CaCO₃ ocurre en menor medida (el CaO retiene mejor el H₂S que el CaCO₃), se trabajará a más de 820°C.

A pesar de que a altas temperaturas (1000°C), está favorecida la reacción del NH₃ con los óxidos de nitrógeno para dar lugar a N₂ (7), con lo que se tendrían menos emisiones de NO_x, es mejor trabajar a bajas temperaturas, Senneca y cols. (2008) dedujo que las harinas cárnicas eran más reactivas a bajas temperaturas. Lo atribuyó a la gran cantidad de transformaciones que sufren a altas temperaturas (presentan mucha tendencia a formar óxidos).

Al utilizar harinas cárnicas como combustible, no hay emisiones de CO₂ ya que no se quema combustible fósil.

Las emisiones de SO₂ son menores que al utilizar carbón, ya que el carbón contiene más azufre y además las harinas tienen calcio (de los huesos), que retiene el SO₂ (7). Pero las emisiones de cloro son mayores, ya que las harinas tienen mayor contenido en Cl que el carbón (7).

Además, gracias a su gran porcentaje en volátiles, se reducen las emisiones de NO y NO_x a pesar de tener mayor porcentaje de N que el carbón. Según Gulyutlu y cols. (2005) y Conesa y cols. (2004) durante la devolatilización los péptidos (N) de la carne, son llevados a la formación de NH₃ y amonio. Por otro lado, estos dos últimos han sido demostrados como

buenos inhibidores de los furanos y dioxinas, lo que explicaría que con las harinas haya menos emisiones de PCDD/F que en la incineración o combustión de otros residuos (como lodos, desechos municipales o combustible derivado de residuos).

Fryda y cols. (2006) observó que en la co-combustión de MBM, se aumentaban las emisiones de CO, debido a la alta concentración de hidrocarburos volátiles derivados de las harinas, que impulsan la combustión, impidiendo la oxidación del CO a CO₂.

Partiendo de la base que estas cenizas sean inertes (libres de proteínas, lo que implica que lo están del prión que contamina), no son hoy en día un residuo valorizable.

Según Deydier y cols. (2006), la composición de las cenizas de las harinas cárnica tienen un 31% en peso de calcio, un 57.5% de fosfatos, y además contienen cantidades reseñables de sodio, potasio, cloruro, magnesio y silicio.

Las cenizas de MBM ocasionan diferentes problemas:

- Desactivación de los catalizadores del mecanismo DNOx para la disminución de las emisiones de NOx: Beck y cols. (2004), dedujo que era por la presencia de fósforo (aproximadamente un 10%), y de alcalinos (aproximadamente un 2.5%) que actúan como envenenadores.
- Ensuciamiento y atasco en la caldera
- Corrosión: En este proyecto se observó con el termopar y se cree que es debido a la alta concentración de Na.

Gracias a su contenido en compuestos de fosfatos cálcicos: mayoritariamente apatita (Ca₅[OH(PO₄)₃]), o whitlockita (Ca₃(PO₄)₂), en varios estudios se habla de sus potenciales aplicaciones (3):

- Fertilizantes para el suelo en agricultura. Son una fuente directa de fósforo, nitrógeno y carbono para los microorganismos, con lo que se mineraliza el suelo y mejora su calidad. Además Mondini y cols. (2007), explica que las grasas de las harinas no solo no son nocivas, sino que son una fuente de carbono para los microorganismos (10)(1).

Deydier y cols. (2006) demostró que en concentraciones de 0.1 a 5 g/L era inofensivo para unas larvas, y que además de disminuir la concentración de plomo en suelos contaminados, actuaba como fertilizante para la planta (en este estudio, de tabaco).

- Fuente de fosfatos en la industria (para la producción de ácido fosfórico por ejemplo) (10)(3).
- Retención de metales pesados tanto en aguas residuales como en suelos contaminados. En concreto, Deydier y cols. (2006) ha probado su eficiencia para eliminar plomo (lead) o Coutand y cols. (2009) para el Cadmio, de suelos contaminados. Esta inmovilización es viable, se ha demostrado que precipitan en formas minerales que son menos lixiviables.

- Como materiales adsorbentes: en este proyecto evaluaremos su capacidad para retener H_2S .

Además, según Coutand y cols. (2007), las cenizas tienen menor cantidad de elementos peligrosos que otros residuos de desechos incinerados como lodos de depuradora o residuos sólidos urbanos.

Las cenizas resultantes de estos tratamientos termoquímicos pueden ser depositadas en vertederos municipales ordinarios sin tratamiento adicional, porque a pesar de que las emisiones de cloro aumentan con el ratio de harinas cárnicas alimentado, no se llega a los límites de lixiviación (7).

Además, a pesar de que las harinas utilizadas en desulfuración han disminuido su interticidad (ya que tienen sulfatos solubles en ellas), los estudios de lixiviación, composición química, ecotoxicidad y de concentraciones de proteínas han demostrado que son menos lixiviables y ecotóxicas que las harinas cárnicas iniciales. Las proteínas solubles (que pudieran ser peligrosas para el medio ambiente) han sido destruidas (7).

Viendo todas esas posibles aplicaciones, en el presente proyecto se va a estudiar el posible uso del char como material adsorbente para desulfurar una corriente gaseosa.

Hay que destacar que si bien el char de combustión ha sido ampliamente estudiado, el char de pirólisis y de gasificación lo ha sido menos.

A.3. Poder desulfurador del char

Ya se ha explicado que las harinas cárnicas pueden ser valorizadas energéticamente mediante procesos de pirólisis y gasificación. En este estudio se pretende utilizar el residuo carbonoso procedente de los procesos de pirólisis de harinas cárnicas. Se ha evaluado su uso como material desulfurante del gas producido en procesos de gasificación de residuos y/o biomásas. Los sulfuros al ser quemados pasan a ser SO_x, un contaminante ambiental cuyas emisiones están fuertemente legisladas, por lo que interesa eliminar el H₂S.

La legislación medioambiental es muy estricta en cuanto a dichas emisiones y fija como valores límite de emisión diarios los que aparecen en la tabla A-3:

Tabla A- 3: Límite emisiones contaminantes

Contaminante	Concentración
Partículas Totales	30 mg/m ³
HCl	10 mg/m ³
HF	1 mg/m ³
NO _x para instalaciones nuevas	800 mg/m ³
NO _x para instalaciones existentes	500 mg/m ³

Contaminante	Concentración
Dioxinas y Furanos	0,1 ng/m ³

Contaminante	Concentración
SO _x	50 mg/m ³
Carbono Orgánico Total (COT)	10 mg/m ³

Metales Pesados	concentración
Cd+Tl	0,05 mg/m ³
Hg	0,05 mg/m ³
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni +V	0,05 mg/m ³

Fuente: Sirasa

Además estos sulfuros estropean los equipos:

- Provocan problemas de corrosión.
- Envenena los catalizadores de Ni empleados en el craqueo catalítico del tar para la limpieza en caliente del gas de gasificación: el tar causa problemas, estropea los equipos y es necesaria su eliminación para las diferentes aplicaciones del gas de gasificación.
- Envenena los catalizadores de las células de combustible o los electrolitos (17).

Así que se fijan unos límites de H_2S , según las aplicaciones a las que va destinado el gas de gasificación, como se muestra en la tabla A-4.

Tabla A- 4: Limite de sulfuro (ppmv= $\mu g/mL$) para varias aplicaciones del gas sintético

Aplicación	niveles permitidos (ppmv)	H ₂ S
Producción de amoniaco	<0,1	
Síntesis de metanol	0,1-15	
pilas de combustible	de oxido sólido	<1
	de ácido fosfórico	<50
	de carbonato fundido	<0.5
proceso Fischer-Tropsch	<1	
Turbinas de gas	<100	

Fuente: Meng y cols. 2010

(17)(17)(18)(18)(14)

A.3.1. Desulfuración en caliente

Esta desulfuración principalmente utiliza como sorbentes óxidos (de Fe, Zn, Mn, Mo, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu) o compuestos con estructuras micro porosas (como la zeolita o el carbón activo).

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 (18).

A.3.1.1. Compuestos de calcio

Los adsorbentes de calcio como la dolomita ($CaCO_3$ - $MgCO_3$) o la calcita ($CaCO_3$) son relativamente baratos y pueden ser usados en condiciones tanto reductoras como oxidantes siendo más efectivos en condiciones reductoras.

Debido al mayor porcentaje de calcio en la calcita, y al alto porcentaje en magnesio de la dolomita (que imposibilita el posterior uso de las cenizas resultantes en la construcción) es mejor usar la calcita (20).

Además medioambientalmente también es mejor la calcita porque a pesar de que la dolomita captura el sulfuro hasta dos veces más rápido que la calcita (gracias a la diferencia en los poros de la matriz), el compuesto resultante (CaS) es menos estable que el compuesto que forma la calcita (CaSO₄).

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%).

La temperatura a la que han sido calcinados los materiales tiene mucha influencia en sus capacidades para retener sulfuro.

A bajas temperaturas, el efecto de sinterización domina al de la calcinación, así que dedujeron que se necesitaban altas temperaturas con tiempos de residencia pequeños para evitar la sinterización (14).

Tabla A- 5: Reacción de sulfatación directa

Reacción	Estequiometria
Sulfatación directa	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ R.13
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CaS} \cdot \text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ R.14

Tabla A- 6: Reacción de calcinación sorbentes cálcicos

Reacción	Estequiometria
Calcinación	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ R.15
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{CO}_2$ R.16

Tabla A- 7: Reacción de la sulfatación de sorbentes cálcicos

Reacción	Estequiometria	ΔH^0 [KJ/mol]
Sulfatación de sorbentes calcinados	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$	-59.2 R.17
	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CaS} \cdot \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	R.18

Tabla A- 8: Reacción lateral sorbentes cálcicos

Reacción	Estequiometria
Reacción lateral	$\text{CaS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ R.19

La temperatura óptima de retención de sulfuro es 850°C. Álvarez y cols. (2008) llevaron a cabo un estudio sobre la desulfuración con dolomita, y dedujo que no había diferencia en la eficiencia de la desulfuración con dolomita con una temperatura comprendida entre 850 y 950°C (15).

Como desventajas, cabe destacar que los sorbentes de calcio no se regeneran porque se rompen fácilmente y porque durante la regeneración se forma una capa de CaSO_4 que es muy estable y dificulta la actividad del material. Con lo que se generan grandes cantidades de residuos.

Además el CaS no es estable, así que hay que tratarlo (se debe oxidar) antes de depositar la dolomita o la caliza en vertederos (14).

Álvarez y cols. (2008), hizo análisis a la dolomita sulfurada, y observó que no había trazas de CaO o CaSO_4 , sino de CaS y MgO.

La desulfuración in situ con dolomita o calcita puede alcanzar solamente valores residuales de H_2S de 100 ppm. Aunque en muchos casos este grado de desulfuración puede ser aceptable, en determinadas aplicaciones como las celdas de combustible requieren una concentración inferior de H_2S . Mediante el tratamiento del gas a la salida del gasificador con metales de transición se pueden conseguir mayores capacidades de desulfuración.

Hay distintos estudios que sugieren el uso de acetato de calcio y acetato de magnesio cálcico como alternativas a la caliza y la dolomita (14).

A.3.1.2. Óxidos metálicos

Las reacciones que tienen lugar son la formación de sulfuros en atmosfera reductora se presentan en la tabla A-9.

Tabla A- 9: Reacciones de formación de sulfuros

Reacción	Estequiometria
Formación de sulfuros metálicos	$\text{M}_x\text{O}_y (\text{s}) + y\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{M}_x\text{S}_y(\text{s}) + y\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ R.1
Oxidación catalítica de sulfuros	$\text{HS}^- (\text{g}) \rightarrow \text{S}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ R.2

Los óxidos metálicos como materiales desulfurantes presentan diferentes desventajas: hay problemas al trabajar con ellos a altas temperaturas y no se sabe a ciencia cierta si duran todo el ciclo. Además retienen el H_2S al formar sulfuros metálicos, así que requieren regeneración.

Tabla A- 10: Reacciones de regeneración sorbentes de óxidos metálicos

Reacción	Estequiometria
Reacciones de regeneración:	$\text{MeS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{MeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ R.20
	$(x)\text{MeS}(\text{s}) + (y/2)\text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y(\text{s}) + (x+y/2)\text{S}(\text{g})$ R.21
	$(x)\text{MeS}(\text{s}) + (x+y/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y(\text{s}) + x\text{SO}_2(\text{g})$ R.22

Tabla A- 11: Reacción en paralelo a la regeneración de los sorbentes de óxidos metálicos

Reacción	Estequiometria
Reacción en paralelo a la regeneración:	$\text{MeS(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MeSO}_4(\text{s})$ R.23

Esta regeneración se lleva a cabo con oxígeno, vapor de agua, dióxido de azufre o una combinación de ellos. Es importante tener un control de la temperatura, ya que si es muy alta se producirá sinterización con lo que disminuirá el área superficial, y por tanto la reactividad de los materiales desulfurantes (14).

A.3.1.2.1. Óxido de zinc

El óxido de zinc es el más favorable termodinámicamente a la sulfatación, pero en atmósferas reductoras por encima de los 600°C se reduce, dando lugar a la vaporización de zinc elemental.

Otra opción es el Zinc Ferrita, ZF (ZnO y Fe_2O_3), pero también presenta problemas de reducción. Agregando titanio se proporciona más estabilidad y se previene la descomposición de la ZF. También se puede agregar cobre para aumentar el rendimiento de adsorción.

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

A.3.1.2.2. Óxido de cobre

Los sorbentes con base de óxido de cobre también han sido estudiados debido a sus favorables condiciones termodinámicas a la desulfuración y por su alta adsorción bajo atmósferas oxidantes.

Pero debido a la capa de sulfuro que se forma en su superficie, los sorbentes de CuO no funcionan bien, así que es mejor utilizarlo en combinación con SiO_2 o zeolitas.

Para solucionar los problemas de estabilidad del CuO (tendencia a la reducción), y de formación de sulfuro durante la regeneración, se ha propuesto trabajar con mezclas de CuO y MnO .

A.3.1.2.3. 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 .

Los sorbentes de hierro presentan la ventaja de tener una temperatura óptima de desulfuración menor que en el caso de los sorbentes cálcicos (19).

A.3.1.2.4. Óxido de cerio

La mayor ventaja de los sorbentes de cerio es que gracias a su reducibilidad, son regenerables. Además, proporcionan el sulfuro directamente en su forma elemental (con lo que

evitan tratamientos posteriores). Presentan el inconveniente de su precio, y el cerio en su máximo estado de oxidación (4+) tiene un bajo equilibrio de sulfatación.

A.3.1.2.5. 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.

Por ejemplo, en el caso de óxido de hierro, ZF y un tercer material inerte que presenta la ventaja de evitar la sinterización y la coquización.

Además se busca que este tercer material tenga la capacidad de adsorber álcalis y metales pesados (14).

A.3.1.3. Sólido carbonoso (char)

La superficie del carbón tiene propiedades catalíticas que permiten el paso de H_2S a S elemental o a H_2SO_4 (gracias a valencias libres en los bordes de las láminas del carbón).

Gracias a sus micro y meso poros, a que tienen un alto número de poros, adsorben mejor el H_2S que los materiales que tienen solo con microporos y que poseen una elevada superficie específica.

Para aumentar el comportamiento catalítico de los carbones activados se aplican tratamientos a la superficie como procesos de oxidación, incorporación de especies nitrogenadas o impregnaciones con oxidantes, especies básicas (NaOH) o metales (6)(17).

Se demostró que cuando se produce retención por fisisorción a 473 K, a pesar de que las cenizas tenían un porcentaje de metales (Fe, Ca y K), la adsorción en las cenizas era despreciable, la mayor parte ocurría en los poros de la estructura de carbón.

También es necesario regenerar (con métodos térmicos y de presión combinados) el char, en el segundo uso, debido a que se disminuyó su eficiencia al 80%, pero a la tercera vez de uso, continuó ya constante (17).

A.3.1.4. Char de harinas cárnicas

McDonnel y cols. (2010), describen un alto contenido de sulfuro en las cenizas de harinas cárnicas, y dedujeron que la buena retención de los sulfuros era debido al elevado contenido en calcio y fósforo de las cenizas.

Diversos estudios han explicado la razón de la retención de los sulfuros en los chares de harinas cárnicas:

- Por la presencia de calcio proveniente de los huesos: los fosfatos de calcio [apatita ($Ca_5[OH(PO_4)_3]$), o whitlockita ($Ca_3(PO_4)_2$)] 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 (7).

- En el caso del char, por la estructura micro-mesoporosa que otorga el carbón activo.

Tendríamos fisisorción (favorecida a bajas temperaturas) gracias al carbón activo de las harinas, conforme se aumenta la temperatura se favorece la difusión interna, hasta llegar a un máximo de temperatura en el que la retención esta desfavorecida. Pero a mayor temperatura podemos tener una quimisorción gracias a los óxidos metálicos presentes en gran cantidad en la muestra, o al calcio de los huesos.

Fryda y cols. (2006), llegaron a la conclusión del bajo poder desulfurador de las cenizas debido a que:

- Los fragmentos de hueso (los que tienen Ca) tienden a acumularse en el fondo y reaccionan poco a lo largo del proceso.

- El calcio presente en las harinas, está en forma de fosfato cálcico, es muy estable y en esas condiciones de lecho fluidizado circulante (FBC) no es químicamente activo como agente desulfurante.

- El aumento de los volátiles (debido a las harinas), juega un papel de obstaculización a la desulfuración importante. (Favorecen el paso del sulfuro a SO₂)

Por otro lado, la presencia de HCl ayuda a la retención del H₂S en el lecho y en las partículas de char por parte de los compuestos de calcio (12). Y en las harinas cárnicas ya hemos dicho que se tiene más cloro que en el carbón.

Otro parámetro que influye en la desulfuración es la presión, a más presión se mejora la desulfuración puesto que se mejora la difusión del H₂S en el interior de los pellets (14).

La finalidad del presente proyecto es la elección del mejor material para su posterior aplicación el grupo procesos termoquímicos de la Universidad de Zaragoza. Puesto que utilizan las harinas en gasificación, sería interesante poder utilizar un residuo de la gasificación como mismo material desulfurante.

B. MATERIAS PRIMAS

En este anexo se describen las materias primas utilizadas en el experimento de desulfuración. Las materias primas utilizadas son gas de gasificación sintético, nitrógeno y diferentes materiales adsorbentes para la eliminación del azufre.

B.1. Obtención de las materias primas

B.1.1. Planta de lecho fluidizado

En la planta de pirólisis en lecho fluidizado se alimentaban unas harinas cárnicas con la siguiente composición:

Tabla B- 1: Composición harinas cárnicas usadas en lecho fluidizado

	Unidades	harinas cárnicas	Harinas de Carne	Harinas de Hueso
Humedad	%peso	5,8	5,7	5,6
Cenizas	%peso	34,2	31,3	49
Volátiles	%peso	52	56,2	39,9
Grasas	%peso	16,9	NA	NA
Grueso	%peso	60,7	NA	NA
Fibra	%peso	3,7	NA	NA
Carbón fijo	%peso	8	NA	NA
C	%peso	38,7	37,1	NA
H (*)	%peso	5,6	5,7	NA
N	%peso	8,2	7,4	NA
S	%peso	0,2	0,2	NA
O	%peso	13,1	18,3	NA
PCS	MJ/kg	20±0,4	16,5±0,4	10,4±0,1

(*) Incluye el H de la humedad

Fuente: Cascarosa y cols (2011a)

Las condiciones de operación en el experimento de pirólisis de harinas cárnicas en el que se obtuvo el char, se muestran en la tabla B-2.

Tabla B- 2: Condiciones operación en planta de lecho fluidizado

NºExperimento	Compuesto alimentación	Temperatura operación (°C)	Ratio estequiométrico (%)	Uf/Umf	Tamaño partícula inerte (µm)
1	Harinas cárnicas	480	0.21	5.1	300
2	Harinas cárnicas	580	0.26	2.6	500
3	Harinas de carne	460	0.17	4.9	300

Fuente: Cascarosa y cols. (2011a)

El siguiente esquema muestra cómo era la planta donde se obtuvieron los chares de pirólisis en la planta de lecho fluidizado.

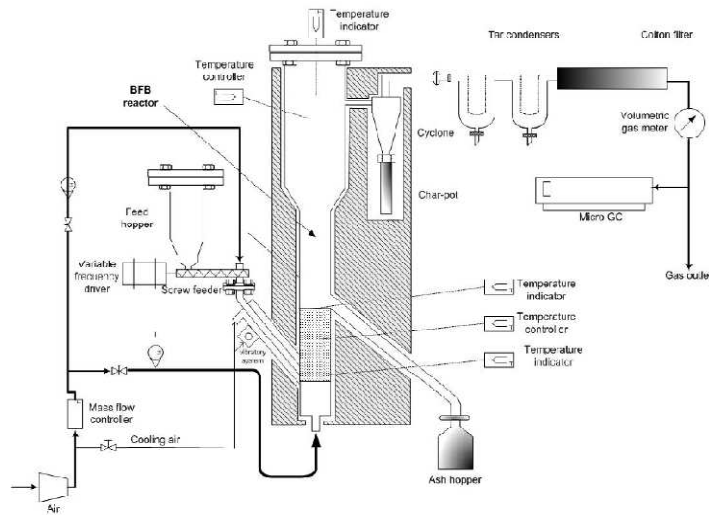


Figura B- 1: Esquema planta pirólisis de lecho fluidizado.

Fuente: Cascarosa y cols. (2011a)

B.1.2. Planta de lecho agitado mecánicamente

En la planta de pirólisis con lecho agitado mecánicamente se alimentaban unas harinas cárnicas cuya composición se describe en la tabla B-3.

Tabla B- 3: Composición harinas cárnicas usadas en la planta de pirólisis de lecho agitado mecánicamente

	Unidades	Harinas de Carne	Harinas de Hueso
Humedad	%p eso	0,95	1,01
Volátiles	%peso	71,66	65,26
Carbón fijo	%peso	5,38	3,7
Cenizas	%peso	21,47	30,04
C	%peso	42,53	26,96
H (#)	%peso	6,64	3,98
N	%peso	9,05	4,64
S	%peso	0	0
PCS	MJ/kg	18,1±1,0	9,5±0,5

#: Incluye el H de la humedad

Fuente: Cascarosa y cols. (2011b)

Las condiciones de operación en el experimento de pirólisis de harinas cárnicas en el que se obtuvo el char, fueron:

Tabla B- 4: Condiciones operación planta con lecho agitado mecánicamente

NºExperimento	% carne	%hueso	Voltaje (V)	Ratio calentamiento (°C/min)	R.p.m	Cantidad de material alimentado (g)	Temperatura dentro reactor al comienzo exp. (°C)
1	0	100	80	5,5	50	209,55	25,5
2	0	100	80	5,9	30	250,6	25
3	100	0	80	6,5	50	205,5	56,1
8	100	0	140	19,9	30	200,61	53,2
9	0	100	140	22,5	50	242	86,9
11	100	0	140	19,5	50	204,17	45,3

Fuente: Cascarosa y cols (2011b)

El esquema de la planta de pirólisis con el lecho agitado mecánicamente se encuentra en la siguiente figura B-2:

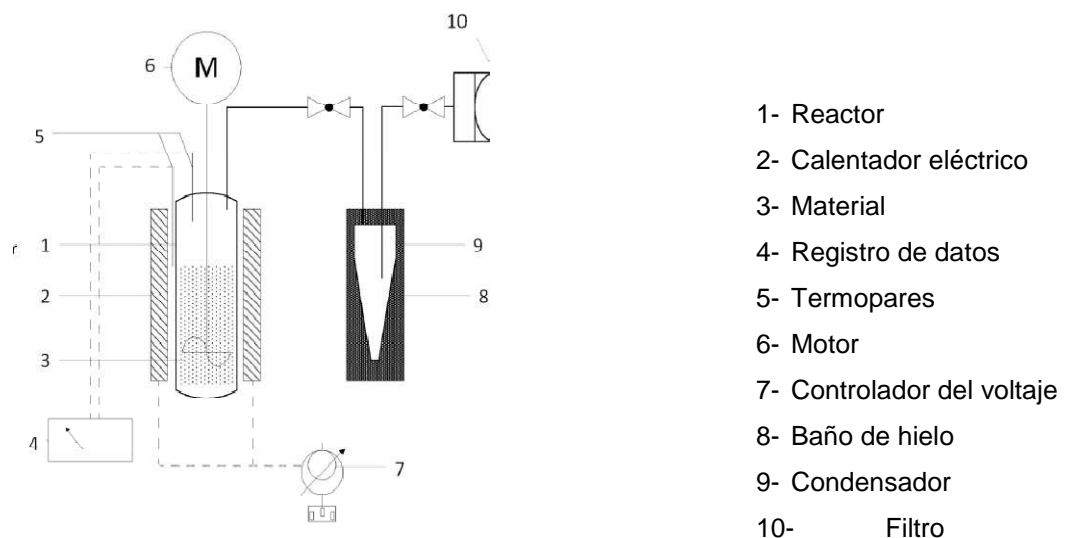


Figura B- 2: Esquema de la planta de pirólisis con agitación mecánica

Fuente: Cascarosa y cols (2011b)

B.1.3. Obtención de las cenizas

Para obtener las cenizas se trabajó con una mufla siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-32-004-84 (o norma ISO 1171-1976), que consiste en airear una muestra a 815 ± 10 °C manteniendo esa temperatura hasta que la masa sea constante.

En la práctica, lo que se hizo fue con los recipientes secos, poner la muestra y meter en la mufla. Se programó la primera rampa de temperatura, para que se llegara a una temperatura de 500°C en 30 minutos, reposase 15 minutos a esa temperatura, y comenzase la segunda rampa de temperaturas: alcanzar los 815°C en 45 minutos. Tras 60 minutos a 815°C se apagaba la mufla.

B.2. Caracterización materias primas

B.2.1. Gas patrón que simula la composición del gas de gasificación

En la planta en la que se ha llevado a cabo el estudio sobre la desulfuración del gas de gasificación, se ha utilizado un gas sintético de composición similar a la que se obtendría en el proceso de gasificación. Esta composición se muestra en la Tabla B-5 y ha sido determinada, en otros estudios del Grupo de Procesos, a partir de la composición media obtenida en los experimentos de gasificación en lecho fluidizado.

Tabla B- 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	H ₄	CO
% volumen	4,99%	1,51%	0,2%	0,19%	0,5%	0,12%	58,36%	4,12%	0,01%

B.2.2. Nitrógeno

El nitrógeno se emplea para crear una atmosfera inerte durante el calentamiento previo y el enfriamiento posterior al experimento, de esta forma se consigue que tanto al principio como al final del experimento, no se modifiquen las propiedades del material desulfurante.

B.2.3. Materiales adsorbentes de H₂S

Como materiales desulfurantes se utilizan residuos de un proceso de pirólisis (char de harinas cárnicas), residuos (cenizas de harinas cárnicas), una muestra de carbón activo procedente de pirólisis y activada a 900°C y un material comercial (dolomita). La preparación de todos los materiales se explica en la segunda parte del anexo B (obtención y preparación de materias primas).

B.2.3.1. Chares y cenizas procedentes de la pirolisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado

El char empleado en este proyecto es el residuo sólido carbonoso obtenido en el proceso de pirolisis de harinas cárnicas. El comportamiento del char depende de su composición y de la temperatura del proceso de obtención. Está formado principalmente por una fase orgánica (estructura carbonosa) y una fase inorgánica (óxidos metálicos). La composición de estas fases en el char depende del contenido en carbono fijo y en cenizas de la alimentación que se muestran en la Tabla B-6 para las harinas cárnicas utilizadas en los procesos de pirolisis en lecho fluidizado. A los materiales sólidos obtenidos en este proceso se les va a denominar con el subíndice LF y con un número que hace referencia al número de experimento en el que han sido generados.

Tabla B- 6: Composición chares de pirólisis en lecho fluidizado

	Char _{LF,1}	Char _{LF,2}	Char _{LF,3}	Char _{LF,4}
Humedad (%peso)	1,74	2,51	2,72	1,95
Cenizas (%peso)	62,89	77,31	63,74	71,20
Volátiles (%peso)	16,06	8,76	15,84	12,26
Carbón fijo (%peso)	19,31	11,42	17,70	14,59
C (%peso)	28,53	15,80	25,33	19,64
H ^a (%peso)	1,77	0,95	1,61	1,30
N (%peso)	2,77	2,31	4,43	3,50
S (%peso)	0,07	0,09	0,09	0,08
PCS(MJ/kg)	4,10±0,40	3,25±0,32	4,47±0,46	3,37±0,46
Al ₂ O ₃ (%peso cenizas)	0,00	0,04	0,00	0,00
CaO (%peso cenizas)	31,99	24,11	28,14	31,56
Fe ₂ O ₃ (%peso cenizas)	0,24	0,57	0,55	0,45
K ₂ O (%peso cenizas)	0,78	0,50	0,84	0,64
MgO (%peso cenizas)	0,78	0,51	0,63	0,70
Na ₂ O (%peso cenizas)	1,29	0,92	1,30	1,24
TiO ₂ (%peso cenizas)	0,01	0,00	0,00	0,01

Fuente: Cascarosa y cols (2011a)

Las cenizas son el residuo de la incineración al aire de los chares de las harinas cárnicas. Proceden de los compuestos inorgánicos presentes inicialmente en la sustancia carbonosa y en las materias minerales asociadas. En la segunda parte de la tabla anterior se muestran las composiciones en peso de las cenizas de harinas cárnicas, determinadas mediante Espectrometría de Absorción Atómica en Plasma (ICP), en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza.

La siguiente fotografía muestra el aspecto del char procedente de la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado, y de las cenizas de ese char:

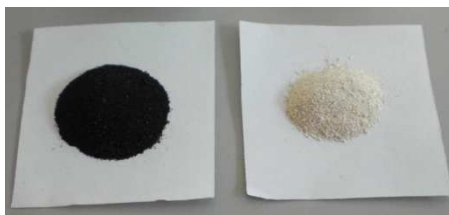


Figura B- 3: Char y cenizas de pirólisis con lecho fluidizado

B.2.3.2. Chares y cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente

En la Tabla B-7 se recogen los datos de la composición y el poder calorífico de los chares obtenidos en los experimentos de pirólisis de lecho agitado mecánicamente:

A los materiales sólidos obtenidos en este proceso se les va a denominar con el subíndice mec y con un número que hace referencia al número de experimento en el que han sido generados.

Tabla B- 7: Composición chares obtenidos en la planta de pirólisis agitada mecánicamente

Nº Experimento	C	H	N
1	16,2	0,6	1,5
2	16,9	0,6	1,5
3	26,9	1,7	4,6
8	31,6	1,5	5,5
9	20,4	0,9	2
11	23,5	3,5	4,2

Fuente: Cascarosa y cols. (2011b)

En la Tabla B-8 se muestra el poder calorífico del char obtenido en la planta de pirólisis agitada mecánicamente:

Tabla B- 8: Poder calorífico superior char obtenido en la planta de pirólisis de lecho agitado mecánicamente

	PCS (MJ/kg)	char
1		3,94
2		4,31
3		8,67
8		10,67
9		5,49
11		7,51
promedio		6,77

Fuente: Cascarosa y cols (2011b)

En las siguientes imágenes se muestra el char (figura B-4), y las cenizas tanto de harinas sólo de hueso, como de harinas sólo de carne (figura B-5).



Figura B- 4: Char de pirólisis con el lecho agitado mecánicamente



Figura B- 5: Cenizas de carne (a la izquierda, experimento 11) y cenizas de hueso (experimento 9) de pirólisis con el lecho agitado mecánicamente

B.2.3.3. Dolomita

La dolomita es una roca carbonatada cuya fórmula general es $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. Para obtener su forma activa (CaO), es necesario llevar a cabo la calcinación de la roca carbonatada a altas temperaturas (800-900°C) con la consiguiente liberación de CO_2 .

La dolomita fue suministrada por la empresa cántabra Calcinor, concretamente por la empresa filial Dolomitas del Norte. Se recibe húmeda, en su forma carbonatada y con tamaños de partícula heterogéneos, desde finos hasta partículas gruesas de 3 o 4 mm.

La composición en peso de la dolomita (Tabla B-9) se ha determinado mediante el análisis ICP, realizado en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza en anteriores trabajos del grupo.

Tabla B- 9: Composición de la dolomita

Compuesto	% en peso
Al_2O_3	0,09
CaO	30,34
Fe_2O_3	0,01
MgO	20,63
CO_2	48,93

La siguiente figura B-6 es una muestra de dolomita secada y calcinada:



Figura B- 6: Dolomita secada y calcinada

B.2.3.4. Carbón activo

Se ha obtenido el carbón activo a partir de un char de pirólisis a 600°C.

Este char ha sido tratado con un caudal de N_2 de 40 ml/min y de CO_2 40 ml/min a una temperatura de activación de 850°C, durante 2 horas.

B.2.3.5. Caracterización material: Análisis BET y XRD

B.2.3.5.1. BET

La siguiente tabla (Tabla B-10) muestra las porosidades de los distintos materiales empleados en los experimentos. Han sido determinadas mediante los análisis BET y BJH (herramienta del BET) en el equipo Micromeritics TriStar perteneciente al laboratorio de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

Tabla B- 10: Porosidades de los distintos materiales empleados para desulfurar

	Dolomita	Char _{LF,1}	Char _{LF,2}	Char _{LF,3}	Cen _{LF,1}	Cen _{LF,2}	Cen _{LF,3}
Superficie específica (m ² /g)	18,76	33,9 ± 0,13	45,4 ± 0,10	20,4 ± 0,07	4,15 ± 0,01	4,1 ± 0,01	3,3 ± 0,07

	Cen _{mec,1}	Cen _{mec,2}	Cen _{mec,3}	Cen _{mec,8}	Cen _{mec,9}	Cen _{mec,11}
Superficie específica (m ² /g)	0,78 ± 0,00	0,7 ± 0,00	3,6 ± 0,01	3,6 ± 0,02	0,6 ± 0,00	4,17 ± 0,02

B.2.3.5.2. Análisis XRD

La espectrografía de difracción de rayos X (XRD) es una técnica de análisis físico-química basada en la difracción de rayos X sobre la materia.

La difracción tiene lugar únicamente sobre la materia cristalina (minerales, metales, cerámicas, productos orgánicos cristalizados).

Esta técnica es utilizada para caracterizar la materia. Permite reconocer los productos que tengan la misma composición química bruta, pero una forma de cristalización diferente. Esto permite por ejemplo distinguir los diferentes silicios (cuarzo, cristobalita...), los diferentes aceros...

La forma de proceder es preparar una muestra en polvo en un recipiente o en forma de placa plana sólida. Y entonces enviar los rayos X sobre la muestra, y un detector hace girar la muestra para medir la intensidad de los rayos X según la dirección.

Se ha caracterizado por análisis XRD de los Char_{LF,2}, char_{LF,3}:

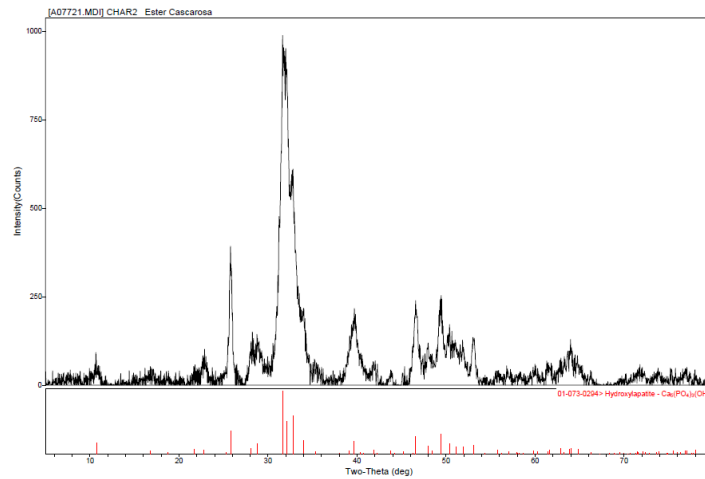


Figura B- 7: Análisis XRD del char_{LF,2}

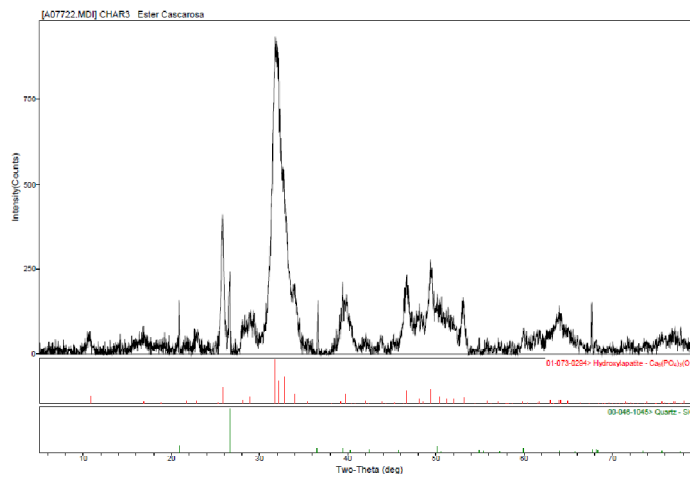


Figura B- 8: Análisis XRD del char_{LF,3}

En ambos espectros no se ve casi nada, posiblemente porque la muestra no es lo suficientemente cristalina.

En ambos casos se identifica la presencia de hidroxiapatita y en el caso del Char_{LF, 3}, también silicio.

B.3. Caracterización de los chares y cenizas tras el experimento

B.3.1. Datos porosidad tras el experimento

Se hicieron análisis BET de las cenizas 9 y 11 procedentes de la planta de pirólisis agitada mecánicamente, tras llevarse a cabo los experimentos a 900°C y con un caudal de 50 mLN/min.

Tabla B- 11: Superficies específicas Cenizas tras el experimento

	Cenizas _{mec,9}	Cenizas _{mec,11}
Superficie específica (m ² /g)	1,36 ± 0,008	2,6 ± 0,02

B.3.2. Análisis XRD

En el presente proyecto final de carrera se ha caracterizado el Char_{LF,1} tras el experimento (a 800°C, con un caudal de 50mLN/min)

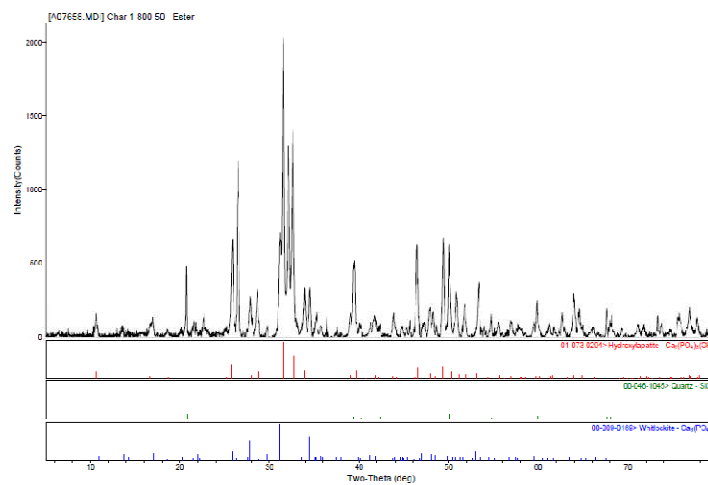


Figura B- 9: Análisis XRD del Char_{LF,1} tras el experimento a 800°C y 50mLN/min

No se ve apenas nada, porque el sólido debe ser muy amorfo y crea mucho ruido.

Los óxidos metálicos están ocultos en el ruido, pero se ha comprobado que hay hidroxiapatita y que probablemente sea el compuesto mayoritario, corroborando lo que dice McDonnell y cols (2010).

Analizando las tres espectrografías de XRD, el proceso puede estar transformando el material, ya que el material ha pasado a ser más cristalino de lo que era, sin embargo no lo suficiente como para identificar los óxidos metálicos.

En todas las muestras, principalmente se ve que hay hidroxiapatita, que encaja con los datos de composición de harinas encontrados en la bibliografía. Aún así puede haber más óxidos metálicos, ya que aparecen picos sin justificar.

C. SISTEMAS EXPERIMENTALES (EQUIPOS)

En este anexo se realiza una descripción de la planta experimental utilizada.

Se describen los equipos utilizados en ella así como los equipos necesarios para la toma de medidas.

C.1. Instalación completa de la planta de desulfuración

En la Figura C-1 se muestra el esquema de la instalación experimental utilizada para el estudio de diferentes sólidos como materiales adsorbentes y en la Figura C-2 una fotografía de la misma.

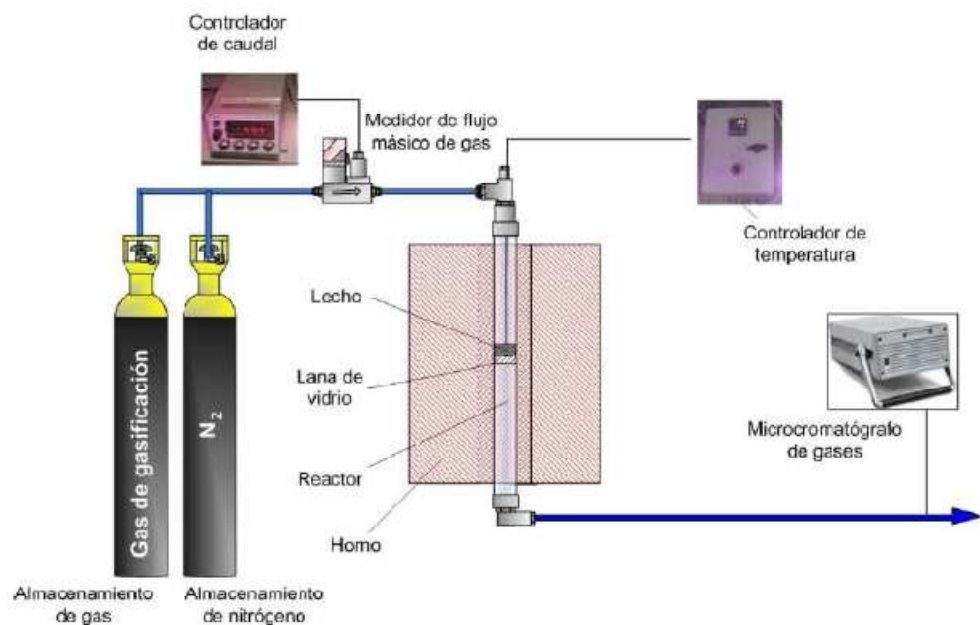


Figura C- 1: Esquema de la planta de desulfuración de un gas de gasificación

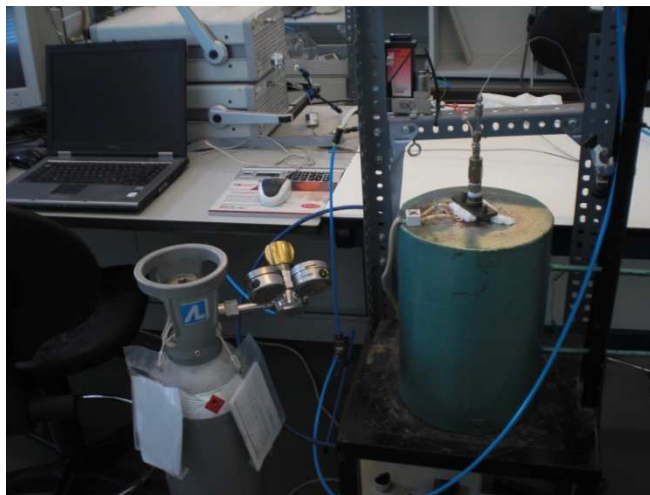


Figura C- 2: Fotografía de la planta de desulfuración de un gas de gasificación

A continuación se describen detalladamente los equipos que componen la planta.

C.2. Botellas de almacenamiento de gases

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.

- Botella de gas patrón

Como se ha comentado en el Apartado B.21, se utiliza una mezcla comercial de gases que simula la composición de un gas de gasificación. La composición de este gas patrón se muestra en la Tabla B.5 del apartado mencionado.

La botella de gas posee un regulador de presión de forma que modificando esta presión el gas es conducido desde esta botella, a través de las líneas de conducción, hasta un medidor de flujo másico si la llave está colocada de forma que permita la circulación de esta corriente por el sistema.

- Botella de nitrógeno

El nitrógeno se emplea para crear una atmosfera inerte durante el calentamiento previo hasta la temperatura necesaria (700 °C-900 °C) a la que se llevará a cabo el experimento. Este gas proviene de una toma de presión situada junto a la planta. A través de las líneas de conducción, el nitrógeno llega al medidor de flujo másico, y posteriormente al reactor.

C.3. Medidor de flujo másico

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, de la marca Bronkhorst Hi-Tec. Este medidor de flujo másico está conectado a un controlador que se encarga de regular el caudal mediante la variación del grado de apertura del medidor. 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.



Figura C- 3: Medidor de flujo másico



Figura C- 4: Controlador de flujo másico

C.4. Reactor de lecho fijo

El reactor empleado es un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo. En él, van a tener lugar reacciones catalíticas en discontinuo para el sólido y continuo para el gas. Como se muestra en la Figura C-5, las dimensiones de este reactor tubular son de 410 mm de longitud y 12 mm de diámetro interno. A una distancia de 185 mm de la parte superior del reactor, existe un estrechamiento donde se coloca lana de vidrio que hará de soporte del lecho en el interior del reactor. Los lechos de materiales adsorbentes de H_2S , se han descrito en el Apartado B.2 y los tratamientos previos de dichos materiales en el Apartado B.1.

La posición a la que se encuentran el lecho y el termopar corresponde con la región isoterma del horno que fue determinada a partir del perfil de temperatura existente en el reactor, estudio que fue realizado en trabajos anteriores en el Grupo de Procesos Termoquímicos (40).

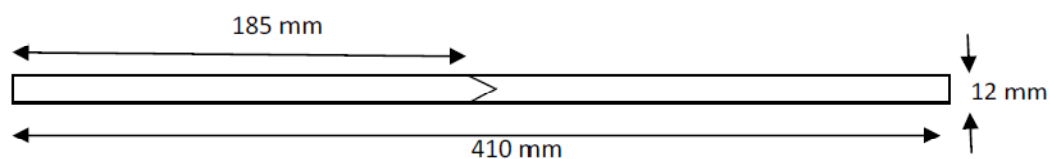


Figura C- 5: Diseño del reactor de cuarzo

C.5. Horno

El reactor está situado en el interior de un horno eléctrico, cilíndrico y de acero refractario.

Mediante este horno, que está conectado a un controlador de temperatura, se consigue el calentamiento o enfriamiento que permitirá alcanzar la temperatura deseada en el interior del reactor.

En la Figura C-6 se muestra una fotografía del horno, el cual rodea al reactor de cuarzo. Se observa como el termopar, que se describe a continuación, se introduce por la parte superior del reactor.



Figura C- 6: Horno con el reactor en su interior

C.6. Termopar

El termopar utilizado es de tipo K. Estos tipos de termopares miden en un rango amplio de temperatura (desde -200°C a 1372°C) con una sensibilidad de $41 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. El extremo del termopar para medir la temperatura debe estar próximo al lecho y dentro de la región isoterma del reactor. Para ello, este se coloca a una distancia de 160 mm desde la parte superior del reactor. La función de este termopar es proporcionar el valor de temperatura existente en el lecho. A partir de esta temperatura, el controlador, al cual está conectado el termopar, regula la temperatura existente en el horno en función de la consigna deseada.

C.7. Cromatógrafo de gases (CG/TCD)

El gas de salida del reactor debe ser detectado y analizado para determinar la concentración de cada compuesto de dicho gas y así poder analizar los efectos que tiene cada tipo de material desulfurante. Mediante un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica

(CG/TCD) se analiza la composición de los gases de salida en continuo.

En la cromatografía de gases (CG), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte (gas portador). La fase móvil es conducida hacia una columna capilar en cuyas paredes interiores se ha fijado la fase estacionaria. Finalmente, el gas portador es llevado a un detector de conductividad térmica que se basa en los cambios en la conductividad térmica del gas portador debido a la presencia de moléculas de analito que abandonan la columna.

El cromatógrafo de gases utilizado es de la marca AGILENT 3000 A y posee dos canales independientes de análisis pero con un inyector común. Tiene dos columnas capilares en paralelo, una de tipo Plot U y otra de tamiz molecular. El gas portador de la columna tipo Plot U es helio mientras que en la de tamiz molecular el arrastre de los gases se realiza con argón.

Los detectores de ambas columnas son de conductividad térmica. En la Figura C-7 se muestra una fotografía del cromatógrafo utilizado.



Figura C- 7: Cromatógrafo de gases

En el cromatógrafo no se puede introducir aerosoles, vapores condensables, líquidos y partículas sólidas, ya que dañan a los componentes del micro-GC. Para conseguir que el gas o vapor a analizar entre limpio, se ha colocado un filtro marca Genie cuya función es eliminar estos compuestos.

El micro-GC se controla desde el ordenador mediante el software de control AGILENT CERITY

QA/QC a través de una conexión LAN estándar. Mediante este programa se procesan todos los parámetros experimentales y la adquisición y tratamiento de los datos de la muestra de gas introducida.

El programa permite fijar la temperatura y presión durante todo el experimento. En la Tabla C-1, se muestran las condiciones de operación del método empleado en el cromatógrafo para los experimentos de adsorción de H₂S.

Tabla C- 1: Condiciones operación en las columnas del cromatógrafo para los experimentos

	CANAL A (Tamiz molecular)	CANAL B (Plot U)
T ^a inyector de muestras (°C)	100	100
T ^a muestreador (°C)	100	100
T ^a columna (°C)	75	60
Bombeo de muestra (s)	20	20
Tiempo de inyección (ms)	100	100
Tiempo de análisis (s)	180	180
Tiempo de post-análisis (s)	10	10
Tiempo de equilibrio de presión (s)	10	10
Presión en la columna (psi)	21	30
Presión de post-análisis (psi)	21	30
Tiempo de retrolimpieza (s)	25	25

Los gases que se van a analizar son H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ y H₂S. En la tabla C-2 se muestra en que canal son detectados y analizados cada uno de los gases anteriores.

Tabla C- 2: Canal por el que son detectados los gases por el cromatógrafo

CANAL A	CANAL B
H ₂	CO ₂
O ₂ (*)	C ₂ H ₄
N ₂	C ₂ H ₆
CH ₄	C ₂ H ₂
CO	H ₂ S

(*) El cromatógrafo es capaz de identificar el oxígeno, aunque no está presente en el gas de gasificación.

Previamente al desarrollo de los experimentos, es necesario llevar a cabo una calibración con gas patrón para que el programa pueda identificar y cuantificar los componentes del gas de salida. Para ello, se conecta directamente la botella del gas que simula gas de gasificación cuya composición es conocida con exactitud (Tabla B-5). Se introducen los valores de la composición y tiempo de retención de cada compuesto en el programa. De esta manera, cuando el gas de salida pase a través del cromatógrafo, el software podrá identificar y cuantificar la cantidad de los compuestos presentes en el gas de salida.

D. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este anexo se describe el tratamiento previo de las materias primas y se presentan los pasos a seguir en el experimento de desulfuración.

Además se incluye como se ha obtenido la apertura del medidor para el caudal deseado y las condiciones de operación elegidas.

D.1. Preparación de los distintos materiales que retienen el H₂S

- Cenizas

Como ya se explicó en el anexo B.1.3, se llevan a cabo en rampas de temperaturas según la norma UNE-32-004-84.

- Dolomita calcinada

En primer lugar, la dolomita recibida de la empresa Calcinor se seca al aire durante un día. A continuación, se tamiza para obtener el diámetro de partícula mayor que 350 μm y así evitar la formación excesiva de finos durante la calcinación. Posteriormente, se calcina en una mufla las muestras necesarias a 900°C sin especificar una rampa de temperaturas.

D.2. Determinación de la apertura medidor de caudal

El caudal que circula por el sistema se fija a través de un controlador de flujo másico que regula el caudal mediante la variación del grado de apertura del medidor (%). Por tanto, es necesario determinar la apertura del medidor para obtener el caudal de alimentación deseado.

Como primera aproximación, se utiliza aire como corriente gaseosa, ya que tanto en el gas patrón y el aire, el nitrógeno es el componente mayoritario, para determinar la recta que calibrado que relaciona el caudal de aire en condiciones normales con el porcentaje de apertura del controlador. Esta recta se ha determinado a partir de las medidas del caudal de salida obtenidas con un burbujímetro para diferentes aperturas.

Tabla D- 1: Medidas burbujímetro a diferentes aperturas del medidor

% apertura	[mL/min]			Caudal [mL/min]
0,1	21,8	22	21,8	21,9
0,2	43,2	42,9	43,2	43,1
0,3	63,3	63,7	63,7	63,6
0,4	84,2	84,9	84,2	84,4
0,5	103	104	105	104
0,6	126	125	125	125,3
0,7	146	143	146	145
0,8	167	168	167	167,3
0,9	187	189	188	188
1	212	210	210	210,7

Se representan estos puntos y se obtiene una recta de calibrado para los datos experimentales con aire que es la siguiente:

$$\text{Apertura} = 0,0048 * Q_{CN} - 0,0038 \quad (\text{ec.2})$$

La ecuación 1, está medida en las condiciones del laboratorio: 755 mmHg y 16.5°C. Como el caudal que queremos está en condiciones normales (50 mLN/min), según la ecuación de gas ideal:

$$\frac{P_{lab} V_1}{P_{CN} 50} = \frac{T_{lab}}{T_{CN}} \Rightarrow \text{Caudal}(\text{condiciones laboratorio}) = \frac{755 * 289,5}{760 * 273} 50 = 53,37 \text{ mL} / \text{min}$$

Y entrando en la ecuación de la recta de calibrado se obtiene 25,2 de apertura.

Para los distintos caudales empleados en los experimentos:

Tabla D- 2: Apertura medidor según el caudal deseado

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

Una vez conocida la apertura para el aire, se determina experimentalmente la apertura a utilizar con el gas patrón que será muy similar a la anterior ya que en las dos corrientes el componente mayoritario es nitrógeno como se ha comentado anteriormente.

D.3. Desarrollo de los experimentos

Los pasos a seguir en los experimentos llevados a cabo en la planta de desulfuración descrita en el Apartado C.1 son los siguientes:

1. Limpiar el reactor de cuarzo
2. Introducirlo en la estufa durante 20 minutos para su secado.
3. Colocar la lana de vidrio que actuara como soporte del lecho.
4. Introducir un gramo del material desulfurante (en los experimentos en blanco no se introduce lecho).
5. Colocar el reactor en el interior del horno y conectar la entrada y salida del reactor con las conducciones del gas. El cierre se realiza mediante tuercas roscadas con juntas de goma para asegurar la hermeticidad.
6. Conectar el termopar del reactor con el controlador de temperatura.
7. Abrir la botella de gas patrón para purgar el tubo que conduce el gas patrón desde la botella hasta el reactor y conectarlo a la llave de tres vías.
8. Ajustar la presión del manómetro de la botella de gas patrón a 2 bares.
9. Abrir la toma de nitrógeno con una presión de 2 bares y colocar la llave de tres vías de forma que permita el paso de la corriente de N₂.
10. Introducir la consigna adecuada al controlador de flujo másico de forma que pasen 50 ml N/min de gas a través del sistema. Según lo explicado en el Apartado D.2, es necesaria una apertura de 25.2 % para el caudal deseado.
11. Abrir las botellas de Helio y Argón que se utilizan como gases portadores del cromatógrafo hasta alcanzar una presión de 4 bares en los manómetros.
12. Encender el cromatógrafo y conectarlo al software.
13. Abrir el programa AGILENT CERITY QA/QC y cargar el método de análisis del gas de salida (cocarok_elisa2).
14. Una vez cargado el método, mandar inyecciones y comenzar a analizar el gas de salida.
15. Comprobar mediante el software del cromatógrafo la inexistencia de oxígeno en la corriente de salida de nitrógeno.
16. Si aparece el pico correspondiente al oxígeno, revisar el cierre del reactor con las conducciones del gas para evitar posibles entradas de aire.
17. Una vez verificado que no sale oxígeno, comenzar a calentar hasta la temperatura deseada introduciendo dicha temperatura como consigna en el controlador de temperatura (700, 800 y 900°C).
18. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se cambia la posición de la llave de tres vías de forma que permita el paso de gas patrón dando lugar al inicio del experimento.
19. Seguir la composición del gas de salida con el cromatógrafo durante las dos horas del experimento.

20. Una vez transcurridas las dos horas, parar el análisis del cromatógrafo, cambiar la llave de tres vías para que vuelva a pasar nitrógeno por el sistema y cerrar la botella de gas patrón.

21. Apagar el controlador de temperatura para que el sistema se enfríe con nitrógeno.
22. Apagar el cromatógrafo y a continuación cerrar las botellas de helio y argón.
23. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se cierra la corriente de nitrógeno.
24. Reprocesar y tratar los datos obtenidos del programa del cromatógrafo.

D.4. Experimentos a diferentes caudales

Para elegir el caudal que presentara mejor eficiencia en la retención, se llevaron a cabo varios experimentos a distintos caudales.

En estos experimentos a distintos caudales se mantuvo el tiempo de residencia, de manera que si la etapa controlante era la reacción química (lo que implicaría que los datos son extrapolables a cualquier planta, ya que no influye la difusión externa e interna), el tiempo de retención sería igual. Puesto que la velocidad del gas cambia, para mantener el tiempo de residencia, cambiará la cantidad de lecho.

En el caso del caudal de 50 mLN/min:

$$\tau = \frac{\text{Peso muestra}}{\dot{m}_{\text{gas}}} = \frac{1 \text{ [g]}}{50 \left[\frac{\text{mLN}}{\text{min}} \right] * \frac{1,202}{1000} \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right]} = 16,63 \text{ [min]}$$

Así que despejando según sea el caudal de 70 o de 30 mLN/min:

$$\tau = 16,63 = \frac{x \text{ [g]}}{Q * 1,202E - 3}$$

Tabla D- 3: Caudales y sus correspondientes masas de lecho

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

Para analizar los resultados, se calcula el % de retención de H₂S como :

$$\% \text{ retención } H_2S = \frac{(H_2S)_{\text{Salida blanco}} - (H_2S)_{\text{Salida experimento}}}{(H_2S)_{\text{Salida blanco}}} * 100 \quad (\text{ec.3})$$

Y se representa el % de retención del H₂S frente al tiempo:

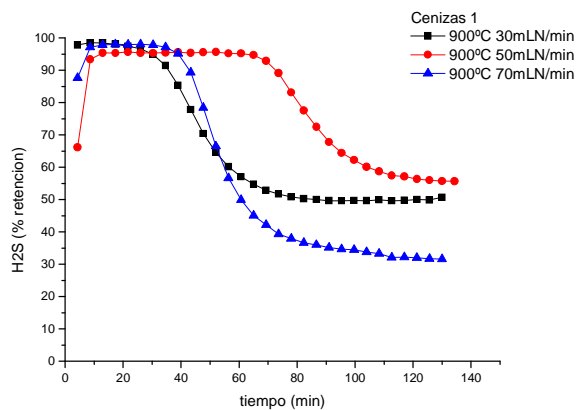


Figura D- 1: % Retención H₂S. Lecho: Cen_{FL,1} a 900°C diferentes caudales

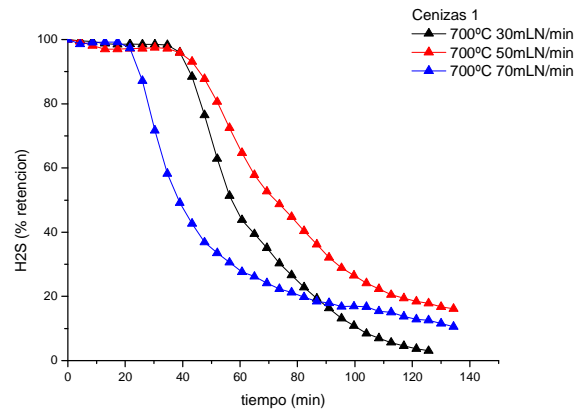


Figura D- 2: % Retención H₂S. Lecho: Cen_{FL,1} a 700°C a diferentes caudales

Como puede verse en las Figuras D-1 y D-2, el caudal que mejor retiene es el de 50 mLN/min tanto a la temperatura inferior como a la temperatura máxima. Así que a partir de ahora se trabajará con ese caudal.

A pesar de que tienen el mismo tiempo de residencia, se aprecian distintos tiempos de retención, lo que llevaría a pensar que no hay control de la reacción química. Pero lo más probable es que sea debido a la heterogeneidad de la muestra, como se verá más tarde.

A partir de las gráficas, se ve que el experimento a 70 mLN/min es el que peor retención presenta y además tiene un comportamiento diferente a las dos temperaturas, esto podría ser resultado de la compactación del lecho y creación de canales preferenciales por los que circula el gas retrasando la adsorción como dice Álvarez y cols. (2008) o de que a ese caudal controla la difusión.

E. RESULTADOS

E.1. Reproducibilidad

Se estudió la reproducibilidad de los resultados. Para ello, se realizaron tres réplicas con el mismo material, el char generado en la planta de pirólisis de lecho fluidizado a 480°C, char_{mec,1}. Se llevaron a cabo tres experimentos de desulfuración a 800°C y con un caudal de 50 mLN/min.

Se encontró una gran variación, sin poder establecer un criterio.

Se pensó que podía ser porque la muestra era poco homogénea, lo que coincide con la bibliografía consultada (7). Así que se propuso tomar la cantidad de lecho por el método de los cuadrantes: coger toda la cantidad que se tiene de la muestra y mezclarla, volver a hacer cuatro cuadrantes a esta porción, coger uno de ellos y mezclarlo bien, volver a dividirlo en cuatro partes, y así sucesivamente hasta tener la cantidad de lecho deseada.

Pero aún así los resultados de experimentos bajo las mismas condiciones no eran exactamente iguales.

Con el objetivo de evaluar la reproducibilidad de la planta (y que por tanto era problema de la heterogeneidad de la muestra), se llevaron a cabo distintos experimentos bajo las mismas condiciones con dolomita como material desulfurante.

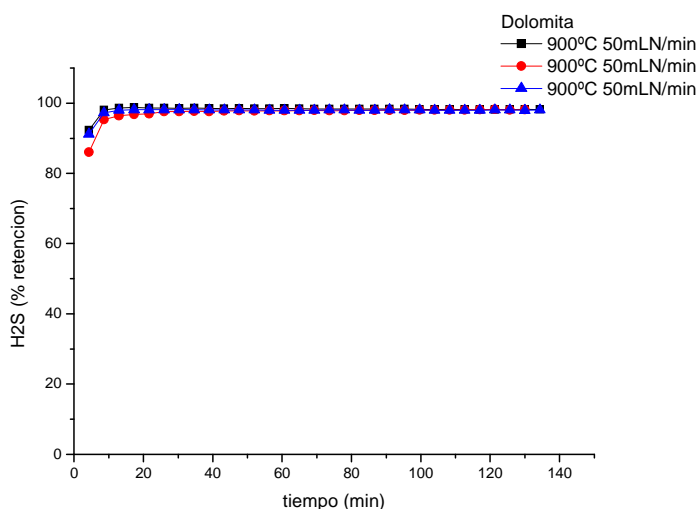


Figura E- 1: Reproducibilidad: % Retención H₂S. Lecho: Dolomita a 900°C 50 mLN/min

Observando la gráfica de la figura E-1, se deduce que la planta es reproducible.

E.2. Evaluación de los distintos materiales en la retención de sulfuros a distintas temperaturas

En las siguientes tablas están todas las reacciones que pueden estar teniendo lugar en los experimentos, y que utilizaremos para intentar explicar qué está sucediendo, viendo la variación de las concentraciones de los compuestos a la salida.

Tabla E- 1: Reacciones de equilibrio en la gasificación

Reacción	Ecuación estequiometria	$\Delta H_{273\text{ K}}^0$ (KJ/mol)	
Reformado en seco	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247.5	R.3
Intercambio (Shift)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-42.2	R.4
Boudouard	$\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$	172.6	R.5
Metanación	$3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	77.9	R.6
	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-163	R.7
Metanación (hidrogasificación)	$2\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$	-74.9	R.8

Tabla E- 2: Reacciones de hidrocarburos en el gas

Reacción	Ecuación estequiometria	$\Delta H_{273\text{ K}}^0$ (KJ/mol)	
Reformado con vapor de hidrocarburos	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow n\text{CO} + (n+m/2) \text{H}_2$	>0	R.9
Reformado seco	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{CO}_2 \rightarrow 2n\text{CO} + m/2 \text{H}_2$	>0	R.10
Craqueo térmico	$\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow p \text{C}_x\text{H}_y + q \text{H}_2$	>>0	R.11
Formación de carbono	$\text{C}_2\text{H}_m \rightarrow 2\text{C} + m/2 \text{H}_2$	<0	R.12

Tabla E- 3: Reacciones de formación de sulfuros

Reacción	Estequiometria	
Formación de sulfuros metálicos	$\text{M}_x\text{O}_y (\text{s}) + y\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{M}_x\text{S}_y(\text{s}) + y\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	R.1
Oxidación catalítica de sulfuros	$\text{HS}^- (\text{g}) \rightarrow \text{S}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	R.2

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

Para calcular el % de sulfuro, se parte de una corriente de gas patrón de 50 mLN/min. En ese gas patrón, el 58,6% es N_2 , así que se tiene 29,3 mLN/min de N_2 . Como el N_2 es inerte en el proceso, a la salida tendremos el mismo caudal.

Para calcular el caudal total de gases a la salida, como sabemos la composición del gas de salida:

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

Puesto que queremos conocer el caudal de H₂S en miligramos/min:

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

Y para hallar el % de retención para cada muestra, lo haremos respecto del blanco:

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

E.2.1. Resultados de los experimentos realizados con los chares obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente y sus cenizas

Char_{LF,1}

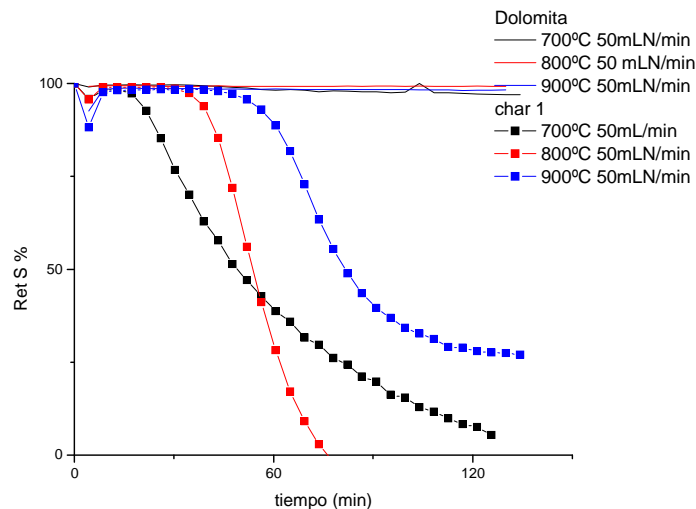


Figura E- 2: Retención de S. Lecho: Char_{LF,1}

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. Conforme se aumenta la temperatura, aumenta la eficacia de la retención ya que se favorece la difusión interna, pero llegado a los 473 K que se alcanza el máximo Itaya y cols. (2009) vio que disminuía.

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

A partir de la gráfica (más claramente en la ampliación) 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 Alvarez 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 Garcia 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, ya hemos visto en el anexo B.2.2 que es una técnica para sólidos cristalino y que no se ve apenas nada. Sospechábamos que no iba a verse, pero pensamos que era la mejor forma de justificar que sucede la quimisorción.

Otra forma de ver si la reacción pasa y en qué medida, sería analizar los gases de salida: en esta reacción (R.1) se crea agua y puesto que no se introduce agua en la alimentación, si la hay, es que esta reacción sucede.

Con el micro GC no se pueden medir trazas de agua, pero 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

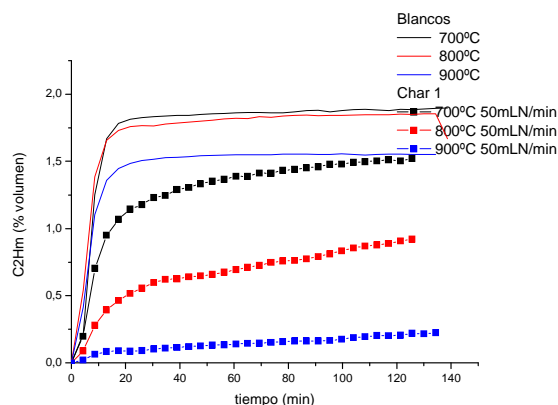


Figura E- 3: %Vol C₂H_m. Lecho: char_{FL,1}

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 .

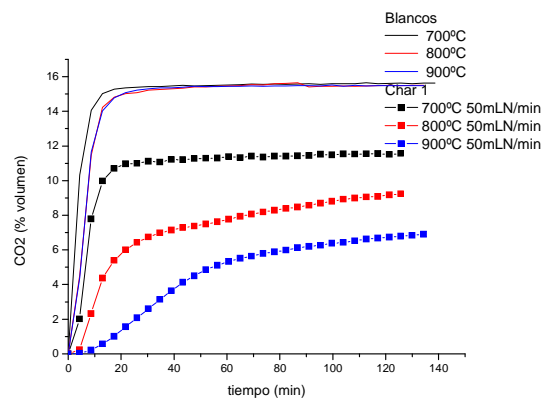


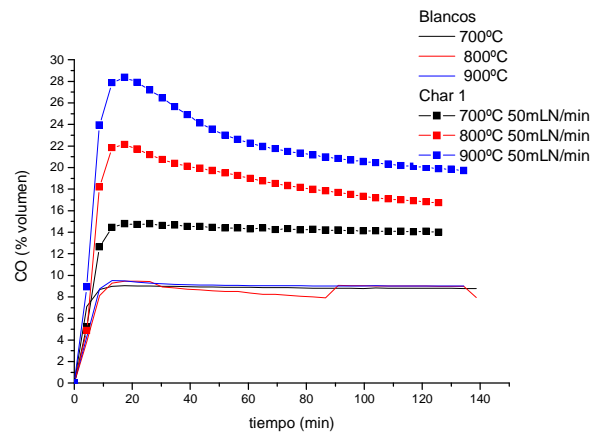
Figura E- 4: %Vol CO_2 . Lecho: $char_{FL,1}$

En la gráfica E-4, 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), que conforme mayor temperatura menor cantidad de CO y más de CO_2 se formaba. Dedujo que era por las reacciones que ocurrían en la fase vapor entre el CO_2 y los hidrocarburos o por otras reacciones de craqueo.

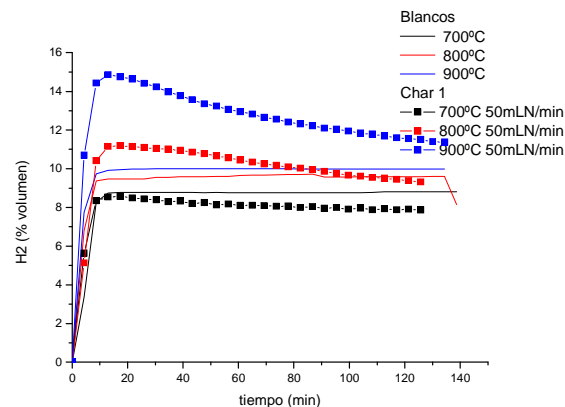
Además, siempre está por debajo del blanco, así que el CO_2 está reaccionando y tiene sentido porque hay muchas reacciones implicadas.

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 E- 5: %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 vio Ayllón y cols. (2006).

Figura E- 6: %Vol. H₂ Lecho: Char_{LF, 1}

Lo mismo que en el caso del CO₂, la cantidad de CO y H₂ disminuye con el tiempo lo que corrobora lo visto 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.

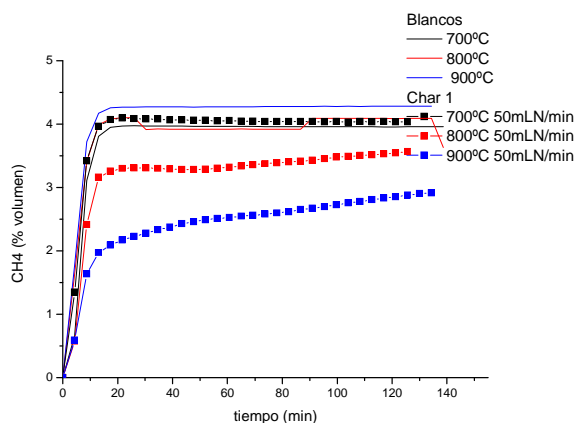


Figura E- 7: %Vol. CH₄. Lecho: Char_{L,F,1}

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.10, R.9), 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.

Cenizas_{LF,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.

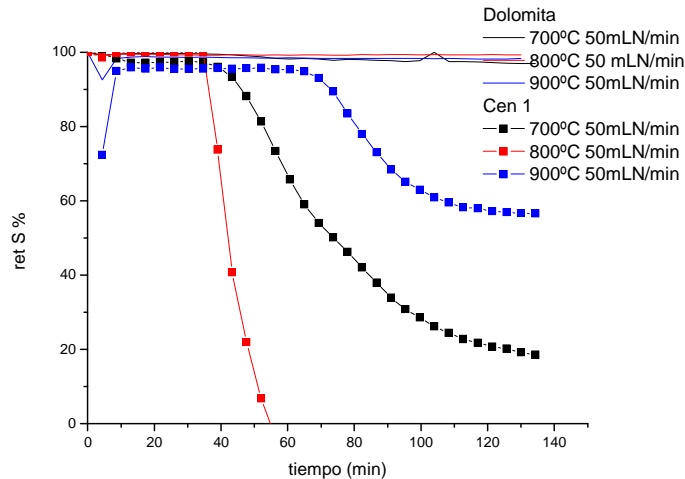
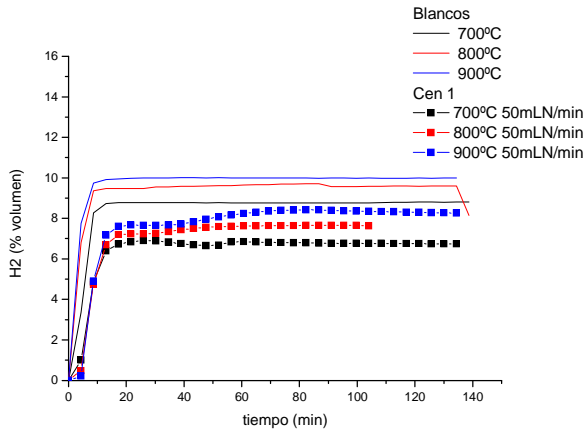
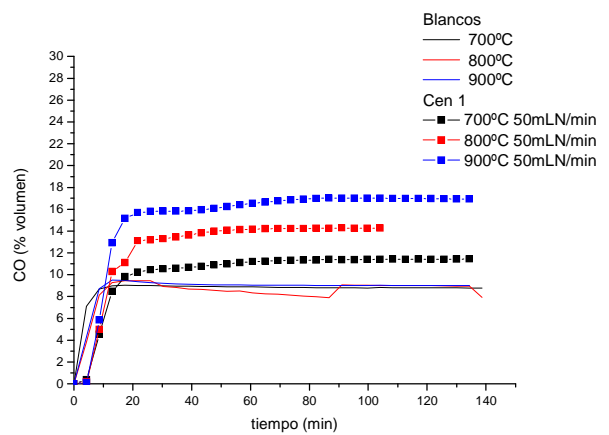
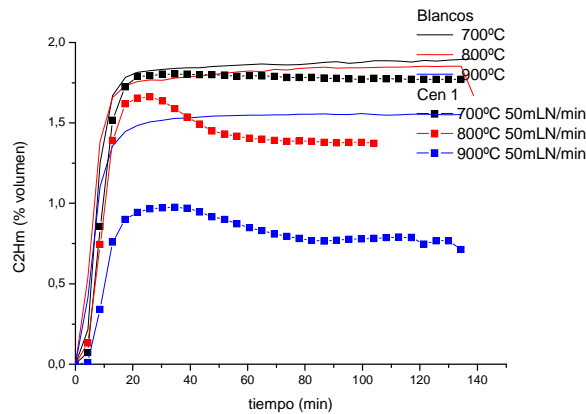


Figura E- 8: %Retención S. Lecho: Cenizas_{LF, 1}

Como se ha visto en el Char_{LF,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_{LF,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).

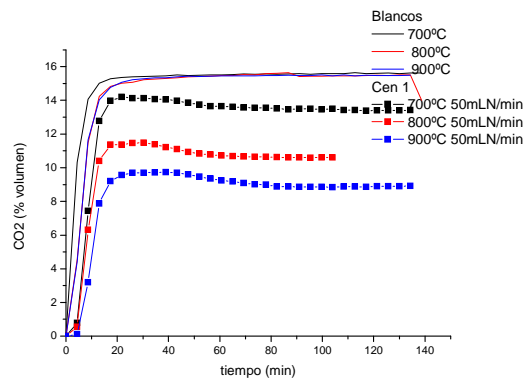
Se va a comprobar si las cenizas siguen la misma tendencia que los chares (que aumenten los hidrocarburos, disminuya el H₂ y el CO, y aumente el CO₂)

Figura E- 9: % Vol. H₂. Lecho: Cenizas_{LF, 1}Figura E- 10: % Vol. CO. Lecho: Cenizas_{LF, 1}Figura E- 11: % Vol. C₂H_m. Lecho: Cenizas_{LF, 1}

Se aprecia un ligero aumento de la concentración de H₂ 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).

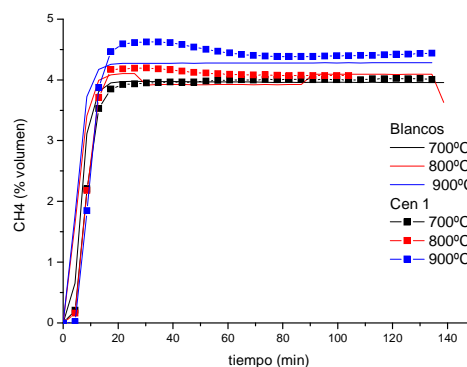
También puede influir en este aumento en la cantidad de CO y H₂, el hecho de que haya una mayor formación de agua, porque se forma más cantidad de sulfuros metálicos. Esto tiene sentido puesto que las cenizas tienen más óxidos metálicos (están más concentrados).

Figura E- 12: %Vol. CO₂. Lecho: Cenizas_{LF,1}

Como se ha visto el CO y H₂ aumentan, así que la reacción de reformado húmedo (R.9) puede estar sucediendo.

Pero el CO₂ 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 H₂ con las reacciones de reformado (R.10 y R.9), habría que ver qué sucede entonces con el CH₄:

Figura E- 13: %Vol. CH₄. Lecho: Cenizas_{LF,1}

Por un lado, según la reacción de metanación (R.6), como la cantidad de CO y H₂ disminuye, se podría decir que está desplazada hacia la derecha, formándose CH₄.

Y por otro lado, con la reacción de metanación (R.7), como el CO₂ disminuye, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda para compensar, desapareciendo CH₄.

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 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.

Si se mira la figura E-9, el H₂ sigue la tendencia que se acaba de explicar para el CH₄, al principio aumenta y luego parece disminuir: en la reacción de metanación (R.6) se consume el H₂ y en la otra reacción de metanación (R.7) se forma.

De todas formas, es difícil explicar los cambios en el H₂ porque como ya se recalado anteriormente, interviene en muchas reacciones.

Cenizas_{LF,1} vs char_{LF,1}

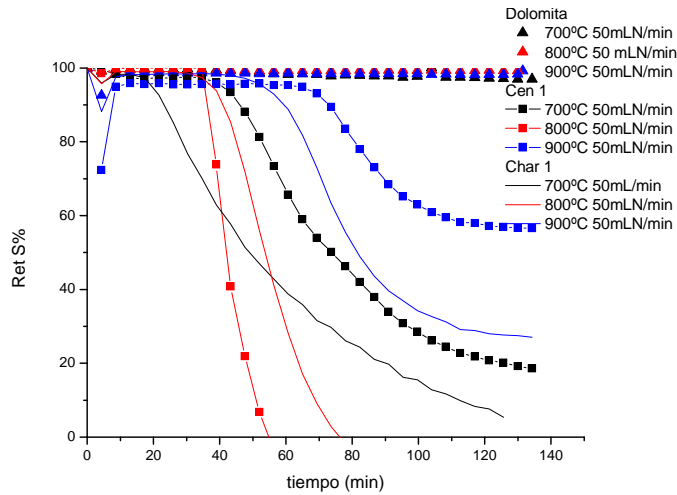


Figura E- 14: Comparación a distintas temperaturas del poder de retención del char_{LF,1} y las cenizas_{LF,1}

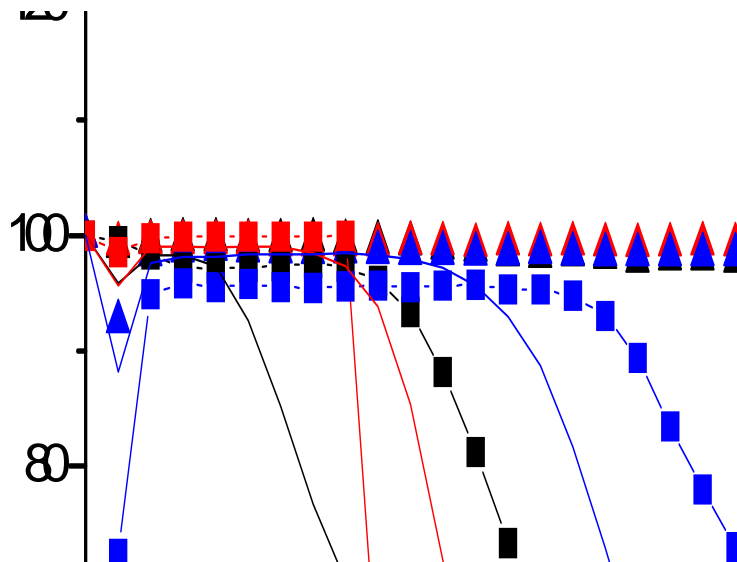


Figura E- 15: Ampliación A-34

Según Itaya y cols. (2009), a estas temperaturas la retención no ocurre por fisorción (que sería para lo que interesa el carbón activo con su estructura micro y meso porosa), sino por la quimisorción debida a los óxidos metálicos.

Así que las cenizas retienen mejor que los chares porque el carbono fijo del char 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 un gramo de lecho, en las cenizas hay mucha más cantidad de metales. Según Chaala y cols. (2003), el porcentaje en metales de las cenizas casi dobla al de los chares.

En la gráfica se ve que la diferencia es mínima (el tiempo que retiene cercano al 100% es parecido en ambos lechos, aunque luego los chares dejan de retener más bruscamente).

Se deduce que no compensaría hacer tratamientos adicionales para poder usar cenizas en lugar de char. Se podría usar el mismo char de la gasificación como material desulfurante.

Char_{LF,2}, cenizas_{LF,2}, char_{LF,3} y Cenizas_{LF,3}

Como en los experimentos de char_{LF,1} y cenizas_{LF,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_{LF,2} a las tres temperaturas.

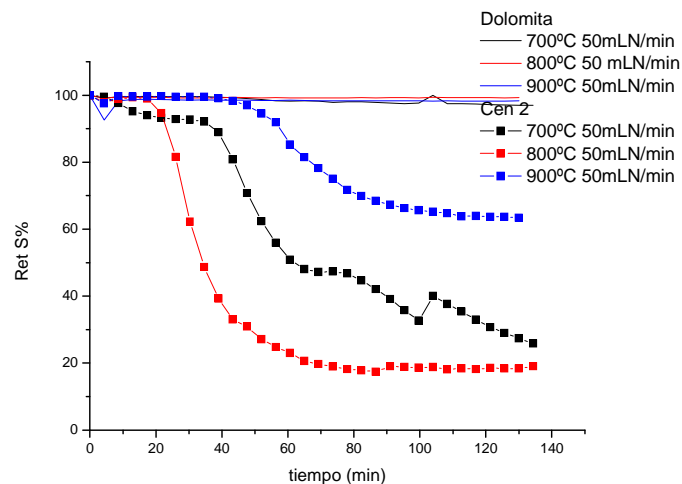


Figura E- 16: % Retención S a diferentes temperaturas. Lecho: Cen_{FL,2}

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.

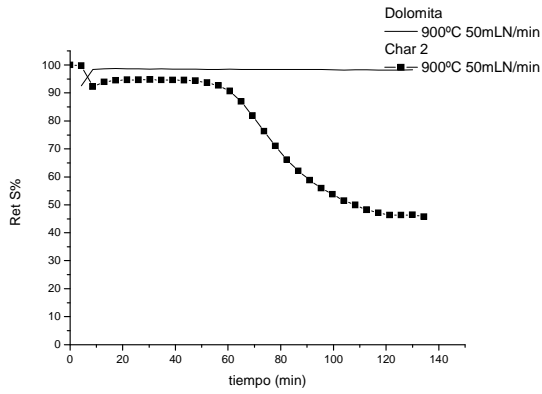


Figura E- 17: %Retención S Lecho: Char_{FL,2}

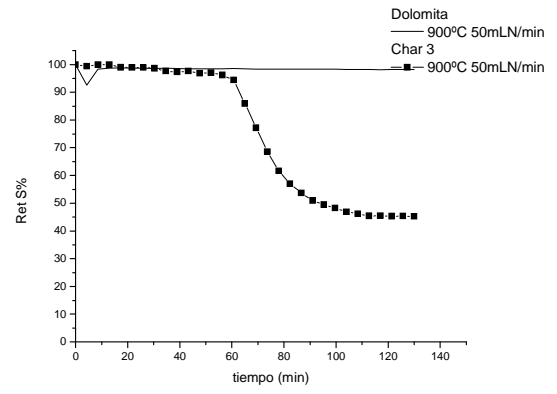


Figura E- 19: % Retención S Lecho: Char_{FL,3}

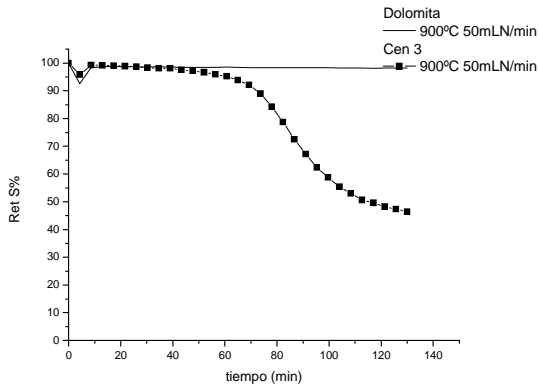


Figura E- 18: % Retención S Lecho: Cen_{FL,3}

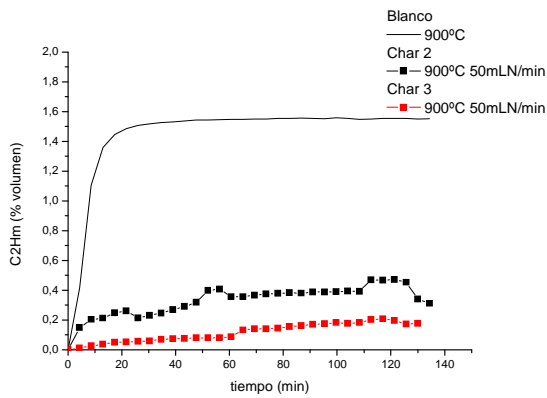


Figura E- 20: %Vol. C₂H_m. Lecho: Char_{FL,2} y Char_{FL,3}

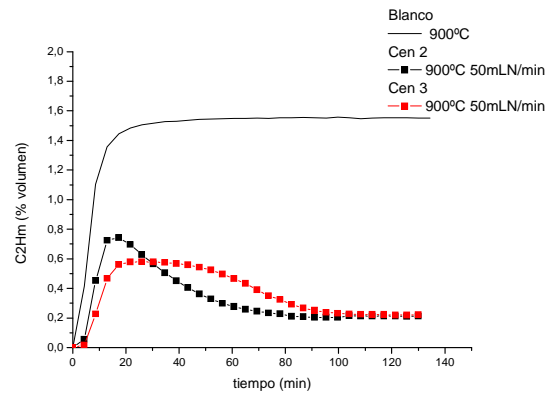


Figura E- 21: %Vol. C₂H_m. Lecho: Cen_{FL,2} y Cen_{FL,3}

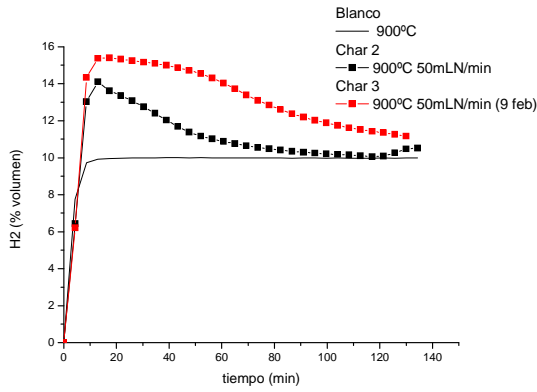


Figura E- 22: %Vol. H₂. Lecho: Char_{FL, 2} y Char_{FL, 3}

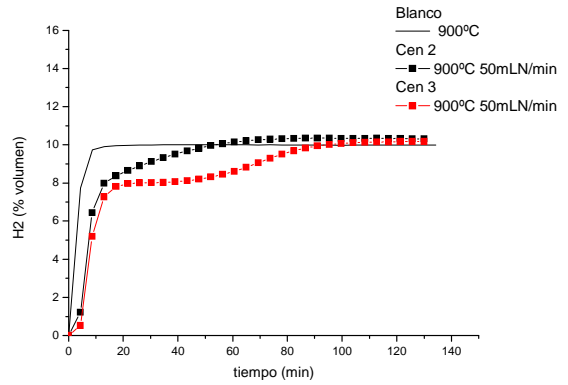


Figura E- 23: %Vol. H₂. Lecho: Cen_{FL, 2} y lecho Cen_{FL, 3}

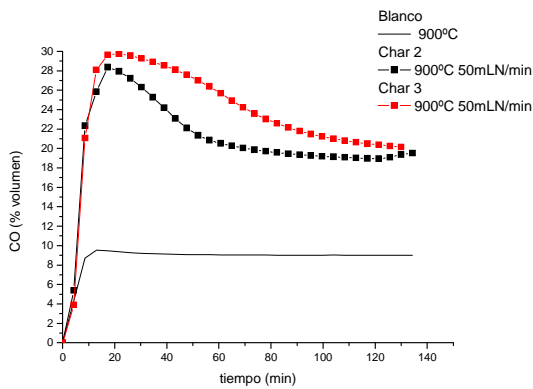


Figura E- 24: %Vol. CO. Lecho: Char_{FL, 2}, lecho Char_{FL, 3}

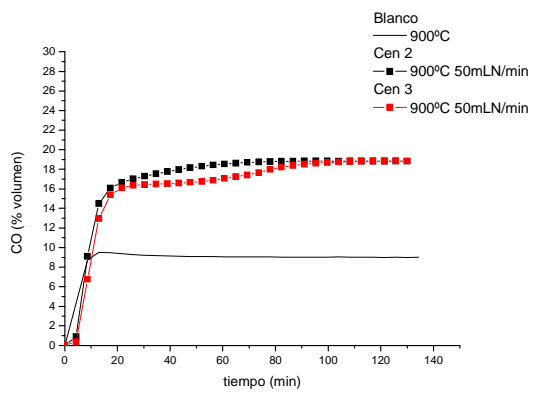


Figura E- 25: %Vol. CO. Lecho: Cen_{FL, 2} y lecho Cen_{FL, 3}

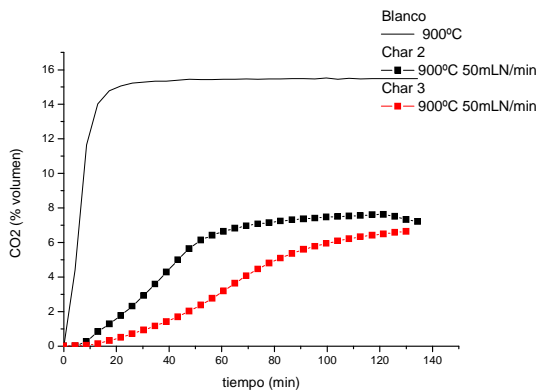


Figura E- 26: %Vol. CO₂. Lecho: Char_{FL, 2} y lecho Char_{FL, 3}

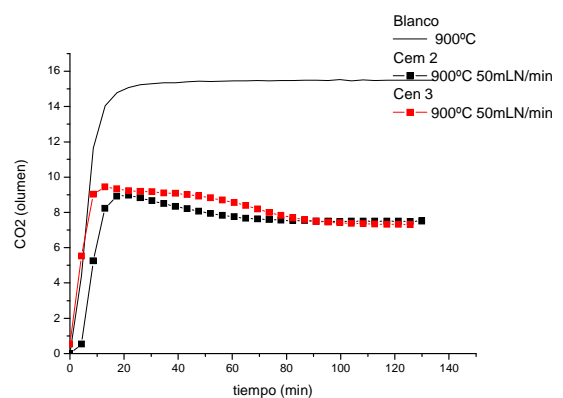


Figura E- 27: %Vol. CO₂. Lecho: Cen_{FL, 2} y lecho Cen_{FL, 3}

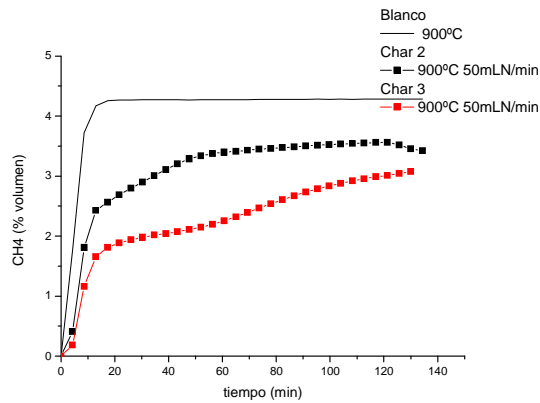


Figura E- 28: %Vol. CH₄. Lecho: Char_{FL, 2},
lecho Char_{FL, 3}

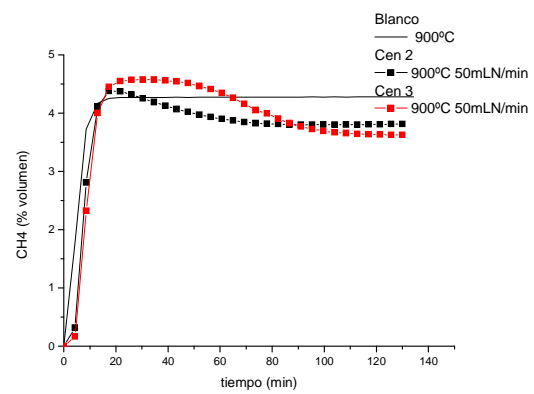


Figura E- 29: %Vol. CH₄. Lecho: Cen_{FL, 2} y
lecho Cen_{FL, 3}

Se ve la misma tendencia en cenizas_{LF, 2} y cenizas_{LF, 3} que en cenizas_{LF, 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) (R.7 en sentido contrario) son competitivas.

Para los chares también se ve la misma tendencia que en el caso del char_{LF, 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, (R.7 al revés) podría estar sucediendo en poca medida, y la otra reacción de metanación (R.6) no se tiene la certeza puesto que la formación e CH₄ y desaparición de H₂ y CO la puede estar enmascarando la reacción de reformado seco (R.10) al revés.

Chares

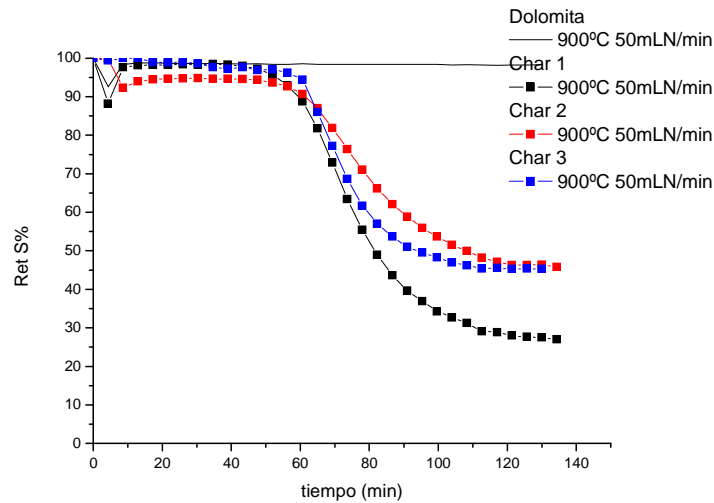


Figura E- 30: Comparación % Retención S chares (fluidizado)

Se ve como el char_{LF,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 H₂.

Tabla E- 4: Condiciones de operación pirólisis en lecho fluidizado

NºExperimento	Compuesto alimentación	Temperatura operación (°C)
1	harinas cárnicas	480
2	harinas cárnicas	580
3	harinas de carne	460
4	harinas cárnicas	490

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_{LF,1} y el char_{LF,2}: a más temperatura de operación, peor retiene el char. Esto contradice lo que dedujeron 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 $\text{char}_{\text{LF},1}$ y el $\text{char}_{\text{LF},3}$. Para ello tendremos que hacer un análisis a la superficie específica resultante y a la composición:

Tabla E- 5: Superficie específica $\text{char}_{\text{FL}, 1 y 3}$

	área BET (m^2/g)
$\text{char}_{\text{LF},1}$	$33,9 \pm 0,13$
$\text{char}_{\text{LF},3}$	$20,4 \pm 0,07$

Tabla E- 6: Análisis inmediato y elemental $\text{char}_{\text{FL}, 1 y 3}$

	$\text{char}_{\text{LF},1}$	$\text{char}_{\text{LF},3}$
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 ₂ O ₃ (%peso cenizas)	0,24	0,55
K ₂ O (%peso cenizas)	0,78	0,84
MgO (%peso cenizas)	0,78	0,63

Los chares 1 y 3 retienen aproximadamente igual, pero el char 3 ligeramente menos tiempo, y se satura más bruscamente.

El char 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 Fe₂O₃ presente, no parece influir mucho, probablemente porque no se está trabajando a su temperatura óptima de desulfuración.

Cenizas

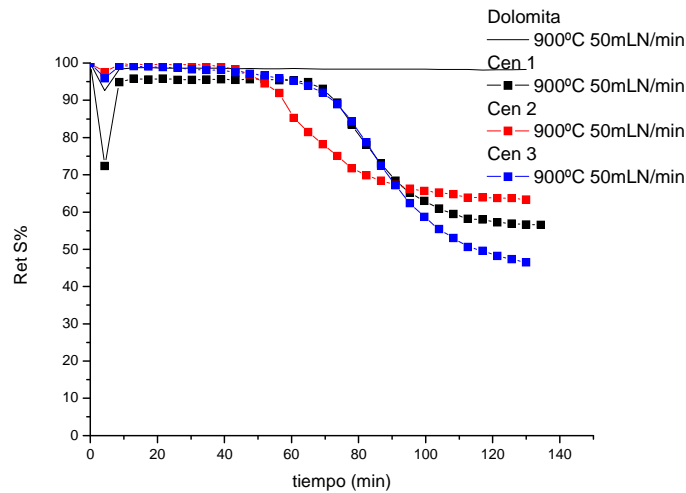


Figura E- 31: Comparación %Retención S cenizas (fluidizado)

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

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

Tabla E- 7: Superficie específica cenizas_{LF,2,3}

	área BET (m ² /g)
cenizas _{LF,2}	4,1 ± 0,01
cenizas _{LF,3}	3,3 ± 0,007

La única diferencia con los chares (antes era al revés, retenía más el char_{LF,2}), puede ser que las cenizas han perdido el carbón activo y ahora prima la cantidad de óxidos metálicos. Teniendo las dos muestras cantidades muy parecidas de óxidos metálicos, las cenizas_{LF,3} tienen bastante más de Fe₂O₃.

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

E.2.2. Resultados de los experimentos realizados con los chares obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente y sus cenizas

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):

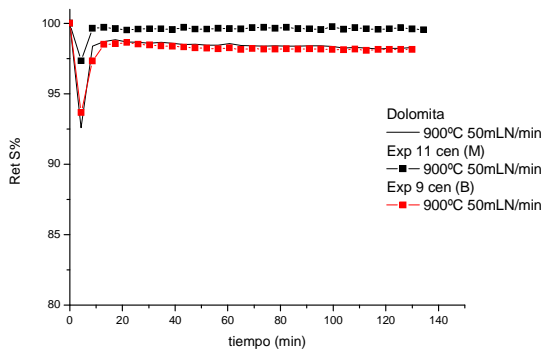


Figura E- 32: % Retención S. Lecho: cen_{MEC,11} y cen_{MEC,9}

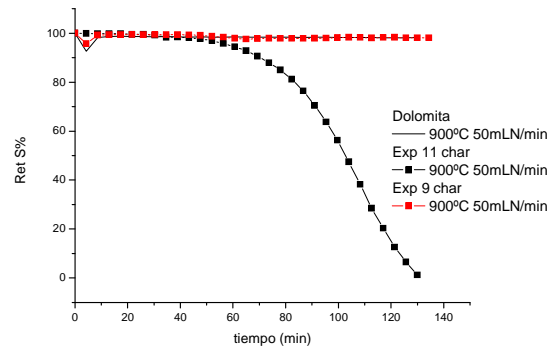


Figura E- 33: % Retención S. Lecho: char_{MEC,11} y char_{MEC,9}

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.

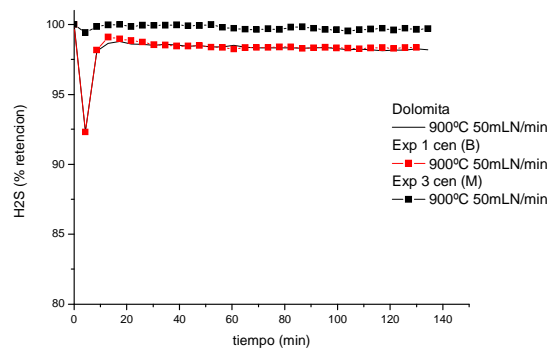


Figura E- 34: % Retención S. Lecho: cen_{MEC,1} y cen_{MEC,3}

En los dos casos se ve que retienen algo mejor los lechos de harinas de carne que los 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 los gases de salida y deducir las reacciones que han tenido lugar.

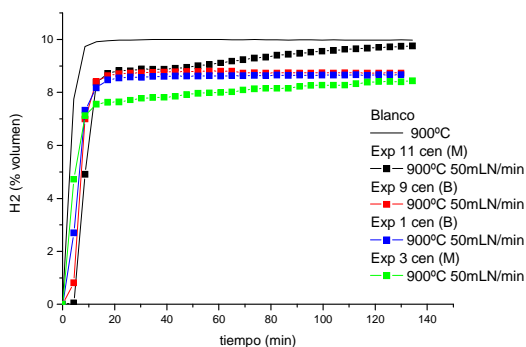


Figura E- 35: %Vol. H₂. Lecho: cen_{MEC} 11, 9, 1,3

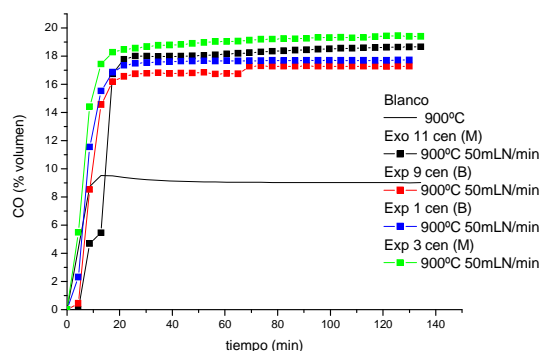


Figura E- 36: %Vol. CO. Lecho: cen_{MEC} 11,9,1,3

Las cenizas_{Mec,11} retiene más por la formación de sulfuros metálicos (se formará también más agua), coincidiendo con que haya más CO y H₂ (producidas por la reacción de reformado húmedo) que las cenizas_{Mec,9}.

En el caso de 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.

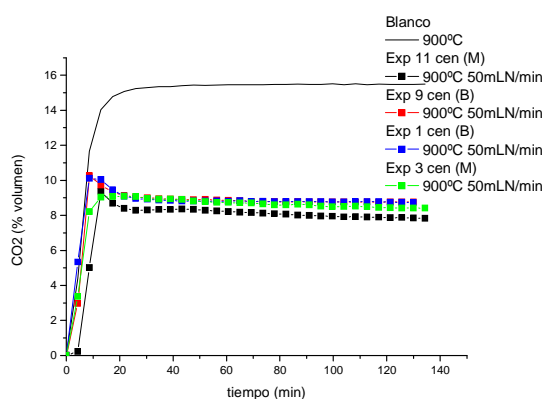


Figura E- 37: %Vol. CO₂. Lecho: cen_{MEC} 11, 9, 1,3

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

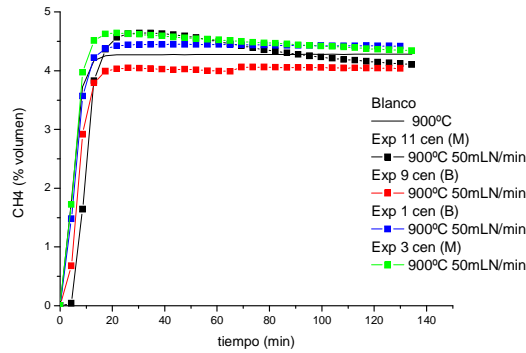


Figura E- 38: %Vol. CH₄. Lecho: cen_{MEC} 11, 9, 1,3

El CH₄ disminuye ligeramente. En las cenizas_{Mec,11} hay más que en 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 CO₂ no disminuye).

Una vez más, entre las cenizas_{Mec,1} y las cenizas_{Mec,3} apenas hay diferencia, no se puede establecer un criterio.

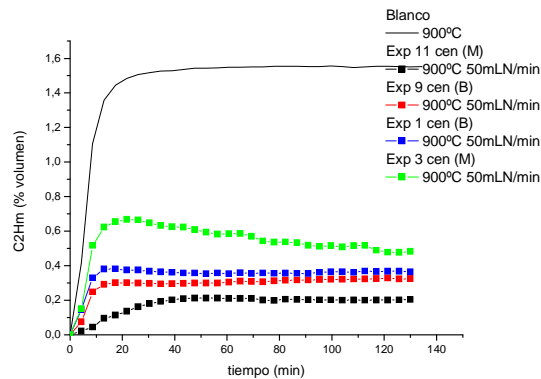


Figura E- 39: %vol C₂H_m. Lecho: cen_{MEC} 11, 9, 1,3

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 CO₂, se ve que no es así porque debe estar implicado en otras reacciones como Boudard.

Efecto de la agitación:

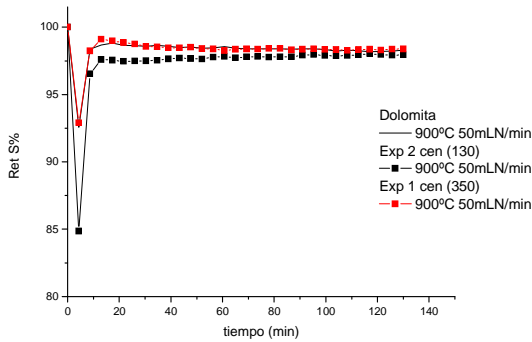


Figura E- 40: % Retención S. Lecho: $cen_{MEC,2}$, $cen_{MEC,1}$

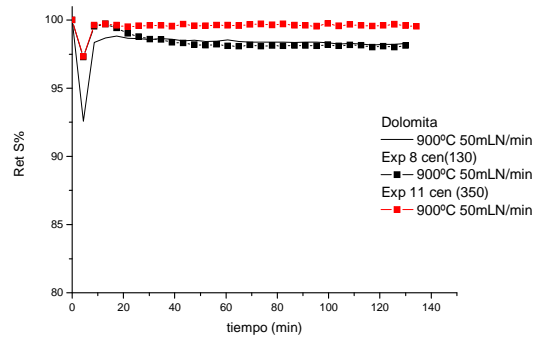


Figura E- 41: % Retención S. Lecho: $cen_{MEC,8}$, $cen_{MEC,11}$

Comparando las cenizas $_{Mec,1}$ y las cenizas $_{Mec,2}$ y las cenizas $_{Mec,8}$ y las cenizas $_{Mec,11}$, en ambos la retención del azufre es ligeramente superior a mayor agitación (350 rpm).

La agitación puede influir en:

- La superficie específica: Como se puede ver en la tabla E-8, 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 E- 8: 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)	0,8 ± 0,004	0,7 ± 0,003	3,6 ± 0,018	4,2 ± 0,02

- La velocidad de reacción: de los factores que afectan a la velocidad de reacción (concentración, temperatura, catalizador, grado de división sólido), el grado de división es el que podría verse afectado por la velocidad de agitación: a mayor agitación, más pequeños son los sólidos, con lo que implicaría una mayor velocidad de reacción.

- La composición:

Tabla E- 9: Composición chares según la agitación mecánica con la que han sido generados

NºExperimento	C	H	N
1	6,2	0,6	1,5
2	6,9	0,6	1,5
8	1,6	1,5	5,5
11	3,5	3,5	4,2

Fijándose en la composición de los chares en la Tabla E-9, se ve que conforme menor es la agitación, mayor es el contenido en carbono del char, y peor es la retención. Puede estar pasando que el carbono tapona la superficie específica, impidiendo que esos poros sean usados por óxidos metálicos. Se debería hacer un análisis del % de metales para descartar que una mejor retención este siendo provocada por una mayor cantidad de metales de una de las muestras.

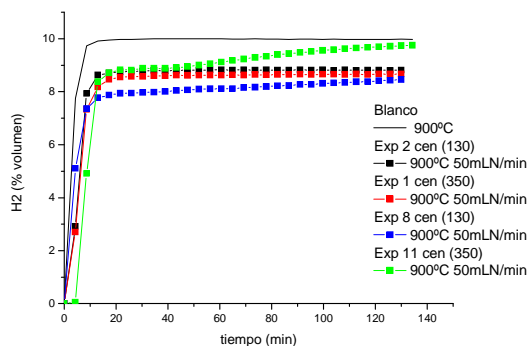


Figura E- 42: %Vol. H₂. Lecho: cen_{MEC 2, 1, 8,11}

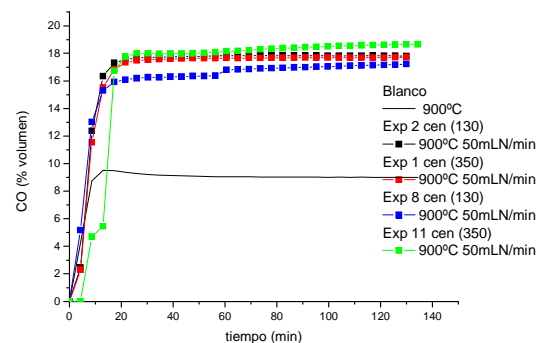


Figura E- 43: %Vol. CO. Lecho: cen_{MEC 2, 1, 8,11}

Conforme más sulfuro retenga, se tiene que formar más agua, por tanto la reacción del reformado húmedo (R.9) sucederá en mayor medida (formándose también en mayor medida H₂ y CO).

Como las cenizas_{mec, 11} retiene más que las cenizas_{mec, 8}, también tiene más cantidad de H₂ y CO.

Entre las cenizas_{mec, 1} y las cenizas_{mec, 2}, sale muy parecido la cantidad de sulfuro que retienen y la diferencia de H₂ y CO entre ambos experimentos es mínima también. Esto puede ser debido a la escasa diferencia de contenido de carbón fijo entre ambos lechos.

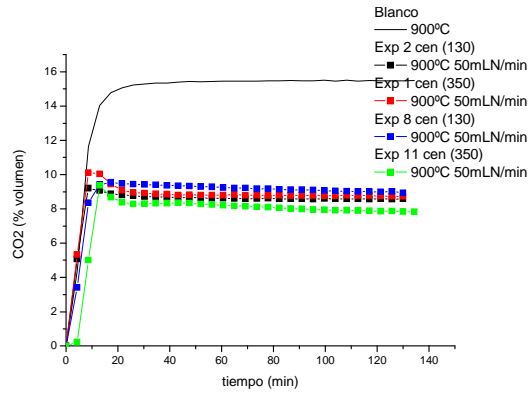


Figura E- 44: %Vol. CO₂. Lecho: cen_{MEC} 2, 1, 8, 11

En cambio el CO₂ disminuye ligeramente, o bien la reacción de reformado seco (R.10) ligeramente hacia la izquierda o puede ser debido a otras reacciones como la de Boudard (R.5).

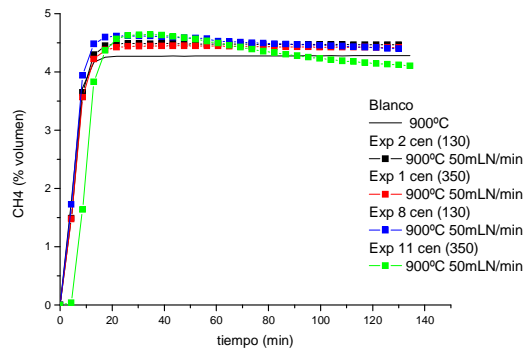


Figura E- 45: %Vol. CH₄. Lecho: cen_{MEC} 2, 1, 8, 11

En el experimento con las cenizas_{MEC}, 11 hay menos CH₄ que en el de las cenizas_{MEC}, 8, esto sería porque las cenizas_{MEC}, 11 retienen más sulfuro (con lo que se forma más agua), y la reacción de metanación (R.6) estará más desplazada hacia la izquierda (puesto que el CH₄ disminuye con el tiempo).

Entre los experimentos con las cenizas_{MEC}, 1 y las cenizas_{MEC}, 2 apenas hay diferencia (puede ser por la poca diferencia en contenido en carbono).

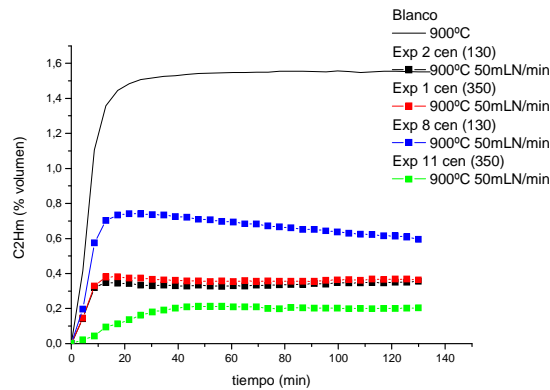


Figura E- 46: %Vol. C₂H_m. Lecho: cen_{MEC} 2, 1, 8, 11

Entre los experimentos con las cenizas_{meC, 1} y las cenizas_{meC, 2} apenas cambia la cantidad de hidrocarburos, esto es porque las reacciones de reformado seco (R.10) (a la inversa) y húmedo (R.9) están en competencia . Pero como el CO₂ no aumenta, y según la reacción R.10 (a la inversa) debería, puede ser porque esté implicado en otras reacciones como en el reformado seco o la reacción de Boudard (esta última tiene mucho sentido ya que tenemos carbono fijo)

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.

Efecto de la velocidad de calentamiento (heating rate) :

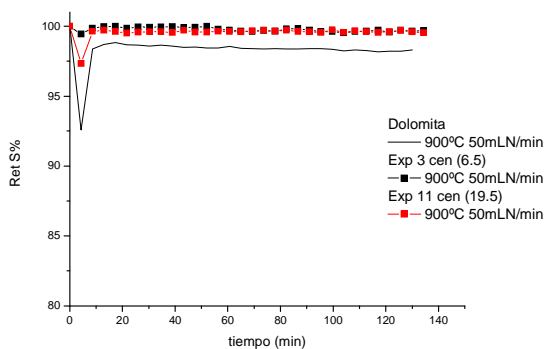


Figura E- 47: % Retención S. Lecho: cen_{MEC, 3}, cen_{MEC, 11}

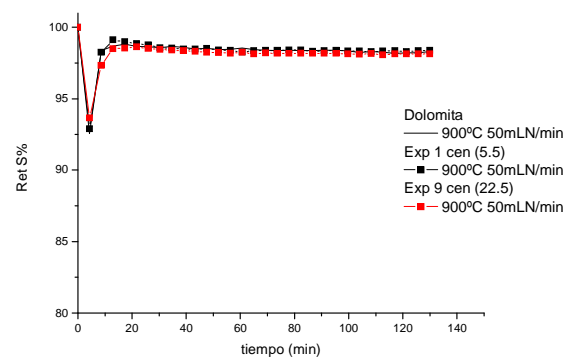


Figura E- 48: % Retención S. Lecho: cen_{MEC, 9}, cen_{MEC, 1}

La velocidad de calentamiento no es un factor importante, ambas comparaciones salen prácticamente iguales.

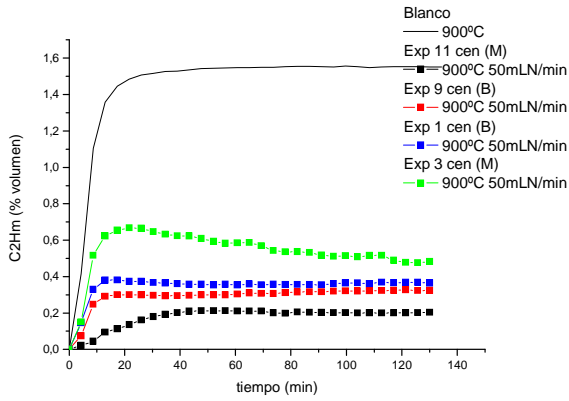


Figura E- 49: %Vol. C₂H_m. Lecho: cen_{MEC11,9,1,3}

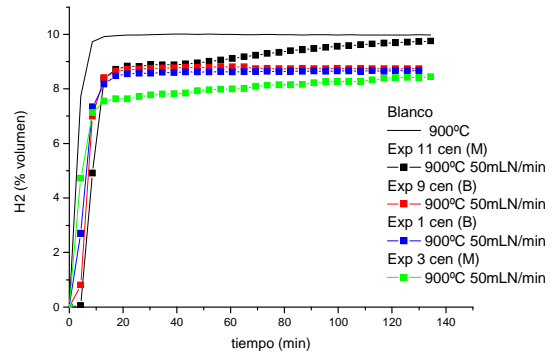


Figura E- 50: %Vol. H₂. Lecho: cen_{MEC 11, 9, 1, 3}

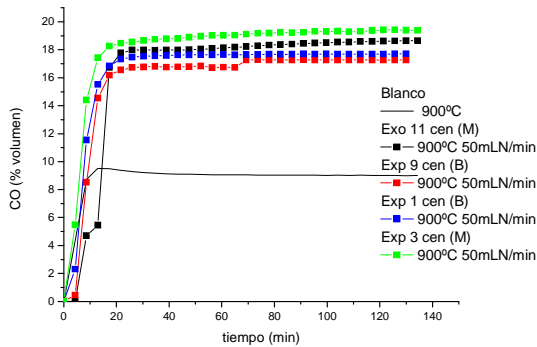


Figura E- 51: %Vol. CO. Lecho: cen_{MEC 11, 9, 1, 3}

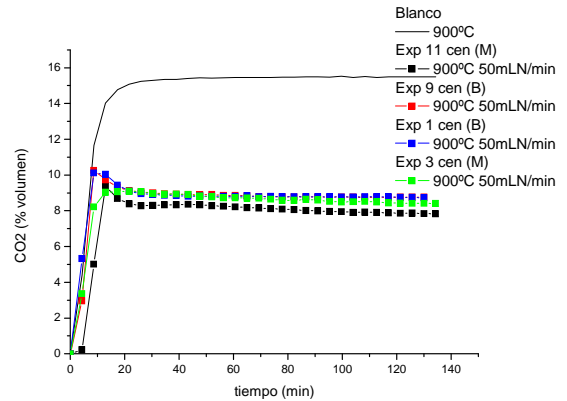


Figura E- 52: %Vol. CO₂. Lecho: cen_{MEC 11, 9, 1, 3}

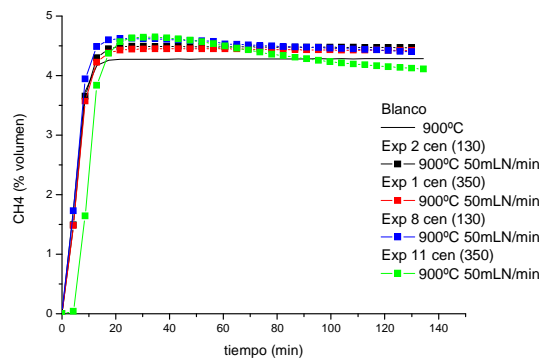


Figura E- 53: %Vol CH₄. Lecho: cen_{MEC 11, 9, 1, 3}

E.2.3. Resultados del experimento realizado con carbón activo procedente de pirólisis

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

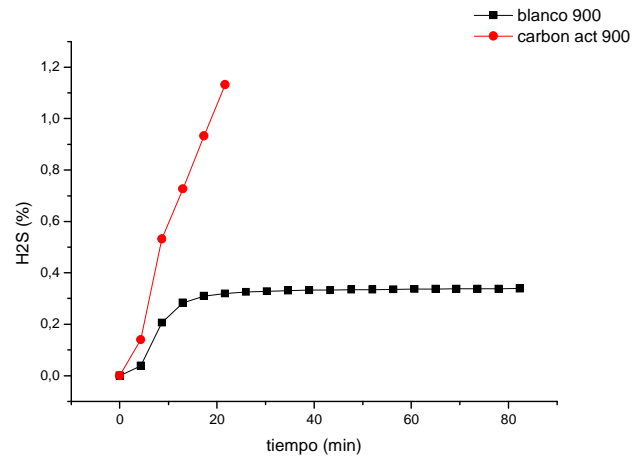


Figura E- 54: Emisiones % H₂S con carbón activo

Como puede verse no tienen ningún 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.

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

E.3. Análisis capacidad de retención de los distintos materiales (en mg S)

Se va a analizar la capacidad desulfurante de los distintos materiales por unidad de masa de material.

Partiendo de los datos anteriormente calculados de mg S/min, se representan frente al tiempo (hasta el minuto 125,66), y se halla el área de debajo (integral) de la curva con el análisis matemático del programa OriginPro 8.0. Se obtienen los mg S que se emiten con ese material en esos 125,66 minutos:

Tabla E- 10: mg S emitidos en 125,67 minutos según el material y la temperatura

		mg S	
Blanco	700°C	30,2	
	800°C	26,11	
	900°C	27,67	
		mg S	
dolomita	700°C	0,48	
	800°C	0,19	
	900°C	0,44	
Char de pirolisis de la planta de lecho fluidizado	Cenizas _{FL,1}	700°C	12,03
		800°C	16,38
		900°C	4,95
	Cenizas _{FL,2}	700°C	12,49
		800°C	17,34
		900°C	5,09
	Cenizas _{FL,3}	900°C	5,19
	Char _{FL,1}	700°C	17,56
		800°C	18,26
		900°C	8,85
	Char _{FL,2}	900°C	6,71
	Char _{FL,3}	900°C	7
Char de pirolisis de la planta agitada mecanicamente	Char _{mec,9}	900°C	0,41
	Char _{mec,11}	900°C	6,43
	Cen _{mec,9}	900°C	0,48
	Cen _{mec,11}	900°C	0,11
	Cen _{mec,1}	900°C	0,43
	Cen _{mec,2}	900°C	0,64
	Cen _{mec,3}	900°C	0,06
	Cen _{mec,8}	900°C	0,46

A partir de estos datos, será interesante hacer una valoración de las capacidades desulfurantes del material expresada en mg S retenidos por gramo de material.

Para ello se resta la cantidad de S emitida con cada material a la cantidad emitida con el blanco a la temperatura correspondiente. Como en todos los experimentos se puso un gramo de lecho, en todos los resultados será mg S/g de sólido:

Tabla E- 11: mg S retenidos/g de sólido con distintos materiales y temperaturas

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

Como puede verse, lo que más retiene son los chares de la planta de pirólisis de lecho agitado mecánicamente, seguido muy de cerca por la dolomita, y en último lugar los chares de la planta de pirólisis de lecho fluidizado. El hecho de que retengan mejor las cenizas procedentes de pirólisis de lecho agitado mecánicamente, 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).

Así que se va a analizar el porcentaje de cenizas que poseían los diferentes materiales y se analizará en relación con su capacidad desulfurante.

Para ello, se pesaron las diferentes muestras antes y después de calcinarlas. Si dividimos el peso tras la calcinación (cenizas) entre el peso al inicio (el sólido), se obtiene el % de cenizas de cada material.

En el caso de la dolomita:

Tabla E- 12: Peso dolomita antes y después calcinación, % en cenizas

	peso antes (g)	peso después de calcinar (g)	% cenizas sobre el total
Muestra 1	10,67	5,39	50,52
muestra 2	9,72	5,21	53,6
muestra 3	7,65	4,13	53,99

PROMEDIO %CEN	52,7
---------------	------

Tabla E- 13: Peso chares de pirólisis de lecho fluidizado antes y después calcinación, % cenizas

	peso antes (g)	peso después calcinación (g)	% cenizas sobre el total
Muestra 1	0,5	0,3	60
Muestra 2	0,32	0,19	59,38
Muestra 3	0,33	0,2	60,61
Muestra 4	0,17	0,09	52,94
Muestra 5	0,09	0,06	66,67

PROMEDIO	59,92
----------	-------

En el caso de los chares de pirólisis procedentes de la planta de pirólisis con lecho agitado mecánicamente, según Cascarosa y cols. (2011b), el 72% del char son cenizas.

Se ha visto que los experimentos con chares y cenizas procedentes de la planta de pirólisis con lecho agitado mecánicamente retenían mejor, esto puede ser debido al mayor porcentaje en cenizas que poseen (la desulfuración ocurre en gran parte gracias a los metales presentes en las cenizas según Itaya y cols. (2009)).

Para hallar la cantidad de S retenido por g de cenizas en el caso de los experimentos en los que hemos usado chares, se multiplican los datos de mg S retenidos por los gramos de sólido por el porcentaje de cenizas que se tiene en cada tipo del sólido y se obtienen los mg de S retenidos/g de cenizas para cada material y temperatura:

Tabla E- 14: mg S retenido por g de cenizas para diferentes 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	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 mecánica 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

E.4. Cálculo del error de la planta

Para analizar el error de la planta, se tienen tres experimentos exactamente con los mismos parámetros y se hace un análisis estadístico.

El método a seguir es:

Se toman los datos de retención del ácido sulfhídrico, se hace el promedio en cada experimento:

Tabla E- 15: Error planta. % H2S promedio

Cen _{FL,1} 900°C 70 ml/min	
Exp. N°	H2S %
18-nov	64,51
22-nov	78,92
16-dic	59,21

Se calcula el promedio de los tres experimentos, la desviación estándar, el coeficiente de varianza y la t de Student (se halla la distribución t de Student con 2 grados de libertad y con una confianza del 95% para la fiabilidad de la planta) que vemos en la Tabla E-16. De allí se obtiene el error de la planta (Tabla E-17):

Tabla E- 16: Cálculos error de la planta

PROMEDIO	67,55
DESVEST	10,20
COEF VARIA	10,20/67,55
t student	4,30
error	$4,3 * 10,20 / 5^{0,5}$

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla E- 17: Error de la planta

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

Como puede verse en la Tabla E-17 estos resultados corroboran lo que anteriormente se había deducido en la elección del caudal: a 50 mLN/min el error es menor, así que se ha hecho bien escogiendo ese caudal para trabajar ya que es el que menos variaciones pueden tener sus resultados.

En el caso del char 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 (900⁰C) y caudal (50 mLN/min), para la dolomita sale mucho menor error que para las cenizas 1, y aún es mayor la diferencia con el Char_{FL,1}.

E.5. Conclusiones de los resultados

Las harinas cárnicas tienen aproximadamente un 31% en peso de calcio, un 57.5% de fosfatos, y además contienen cantidades reseñables de sodio, potasio, cloruro, magnesio y silicio.

En los análisis XRD llevados a cabo, como la muestra era amorfa no se veía gran cosa, pero todas las muestras contenían grandes cantidades de hidroxiapatita lo que coincide con la bibliografía (3).

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 H_2S 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.

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).

Todo esto a pesar de que la superficie específica de los chares es mucho más alta que la de las cenizas. Pero como ya se ha dicho anteriormente, a estas temperaturas es más importante la presencia de óxidos metálicos (responsables de la quimisorción). Aunque como se ha visto en las muestras 2 y 3 de las chares de Brasil, cuando hay bastantes metales y además se tiene alta superficie específica, se mejora la retención respecto a los que tienen metales pero baja superficie específica.

En los experimentos con chares se observa un aumento con el tiempo de la cantidad de hidrocarburos ligeros (siempre por debajo de los blancos, lo que significa que están reaccionando) y del CO_2 , y una disminución del H_2 y del CO .

En cambio en las cenizas, se observa lo contrario, una disminución en la cantidad de hidrocarburos y CO_2 , y un aumento en la cantidad de CO y H_2 .

Por otro lado, la temperatura a la que más se retiene es a $900^{\circ}C$, y es también a la que menos hidrocarburos salen (ya que craquean).

En las cenizas procedentes de Canadá se ha observado una mejor retención, que se podría atribuir a un mayor porcentaje en cenizas.

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).

Según el Perry's (20), a mayores ratios de calentamiento, el char se vuelve menos poroso. No se han visto diferencias apreciables en la capacidad de retención de los chares obtenidos a distinto ratio de calentamiento, aunque puede que sea porque se ha trabajado con cenizas y no con chares.

Respecto a los chares obtenidos a diferentes velocidades de agitación, a mayor velocidad, más retienen, pudiendo ser porque se encuentran más divididos los sólidos y por tanto hay más superficie específica o porque se forman sólidos con menor cantidad en carbono (que entra en competencia con los metales por la superficie).

En todos los casos se ha visto que conforme aumenta la reacción va reteniendo menos porque el CaS producido se va depositando en los poros, dificultando la difusión del gas y reteniendo menos H₂S.