

María Esther Cascarosa Salillas

Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es

Arauzo Pérez, Jesús
Gea Galindo, Gloria

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

Tesis Doctoral

APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE HARINAS CÁRNICAS
MEDIANTE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN EN LECHO
FLUIDIZADO

Autor

María Esther Cascarosa Salillas

Director/es

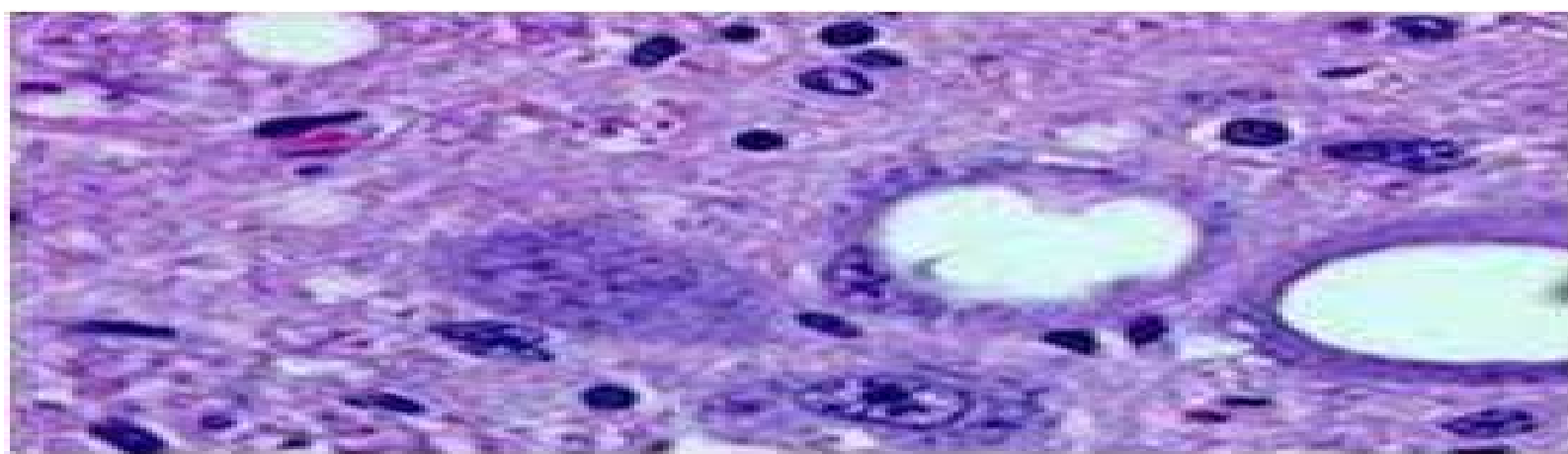
Arauzo Pérez, Jesús
Gea Galindo, Gloria

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2012

Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado



M^a Esther Cascarosa Salillas

Tesis Doctoral
Universidad de Zaragoza

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO
AMBIENTE

Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado

Memoria

que para optar al Grado de
Doctor en Ingeniería Química
presenta

M^a Esther Cascarosa Salillas

Diciembre, 2011

Don. **Jesús Arauzo Pérez**, y Dña. **Gloria Gea Galindo**, Profesores Titulares de Universidad del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada:

“Aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante pirólisis y gasificación en lecho fluidizado”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente por Dña. M^a Esther Cascarosa Salillas, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 20 de Diciembre de 2011.

Fdo. Prof. Dr. Don Jesús Arauzo Pérez

Fdo. Prof. Dra. Doña Gloria Gea Galindo

AGRADECIMIENTOS

No quiero perder la oportunidad de expresar mi gratitud a las personas que me han acompañado durante estos cuatro años de intenso trabajo.

En primer lugar, esta tesis no se hubiera llevado a cabo sin la confianza que mis directores depositaron en mí, hace ahora cuatro años. Dr. Jesús Arauzo Pérez y Dr. Gloria Gea Galindo, gracias por vuestro apoyo, por vuestra dedicación y por todo lo que me habéis enseñado en este tiempo. Igualmente quiero agradecer al Dr. Rafael Bilbao como director del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón, por el apoyo técnico y económico prestado durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

It is important to me to express my gratitude to the research supervisors of the foreign research institutes and universities where I was working on during this thesis. Juan Miguel Mesa Pérez, Caio Glauco y Elisabete Sánchez, responsables de mi investigación en la empresa Bioware y en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Estadual de Campinas respectivamente. Obrigado por me ensinar-me a ver as coisas desde outro ponto de vista, mas acima de tudo, obrigado por acolher-me como a uma mais e fazendo-me sentir em casa.

I would also like to say thanks to Dr. Cedric Briens, Dr. Franco Berruti from the Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources of the University of Western Ontario, and Dr. Thomas Astrup from the Department of Environmental Engineering of the Technical University of Denmark (DTU). Thank you for awarding me a great opportunity to learn a lot from you.

Esta tesis surge del trabajo desarrollado para el proyecto “Valorización energética de harinas de origen animal” (cód. OTRI 2007/0358 y 2008/0199), financiado dentro del marco de colaboración entre el Gobierno de Aragón y La Caixa, para el Desarrollo del Programa de Conservación y Gestión de los Valores Naturales de Aragón, (Convenio Marco en Materia de Medio Ambiente y Sostenibilidad) y la empresa Sociedad de Infraestructuras Rurales Aragonesas, S.A. Asimismo, me gustaría agradecer al Gobierno de Aragón (DGA) la ayuda económica concedida (B119/2008) para la realización de esta tesis. Igualmente, agradecer al Programa Europa de la Caja de Ahorros de la

Inmaculada, la ayuda económica concedida para realizar una de las estancias de investigación mencionadas.

Tan importante como el trabajo experimental realizado, han sido para mí los ratos de conversaciones técnicas y no tan técnicas con los compañeros que me he ido encontrando por el camino. A José Luis, Alberto, Fernando, Gorka, Javi, María Aznar, Isabel, Carmen, Diana, Gabriela, Olga, Walter, Manu, Alessio, Noemí, María Atienza, Guillermo, Beatriz, Lorena Pérez, Robson, Liena, Henry, Pilar, Carlos, Maria Abián, Claudia, Lorena Gasco, Mamen. Muchas veces me pregunto si yo hubiera sido capaz de seguir adelante con esta tesis sin los buenos ratos con vosotros?. Estoy segura de que no. Gracias.

Los ratos con mis amig@s han sido mi vía de escape. Gracias a tod@s.

Aunque no entendáis nada de lo que he hecho en los últimos cuatro años y, que no lo entendáis me ha servido muchísimas veces de mucha ayuda, esta tesis no es mérito mío, es mérito vuestro, de mi familia. Como me conocéis, entenderéis que este párrafo termine aquí. Lo celebramos juntos en casa.

A mis padres.
Os lo debo todo.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	21
1.1 Introducción	21
1.2 Objetivos	24
2. ANTECEDENTES.....	29
2.1 Harinas cárnicas: descripción, problemática y marco legal	29
2.1.1 Descripción de las harinas cárnicas.....	29
2.1.2 Problemática y marco legal	33
2.1.2.1 Problemática y marco legal en Europa.....	34
2.1.2.2 Marco legal en España.....	36
2.1.2.3 Marco legal en Aragón	38
2.2 Vías de gestión de harinas cárnicas.....	40
2.2.1 Producción de biogás.	40
2.2.2 Producción de biodiesel	42
2.2.3 Depósito en vertedero.....	42
2.2.4 Incineración.....	43
2.3 Estado del arte de la combustión, la pirólisis y la gasificación de harinas cárnicas	51
2.3.1 Propiedades físicas y caracterización química de las harinas cárnicas ...	51
2.3.2 Estado del arte de la combustión de harinas cárnicas	55
2.3.2.1 Estudios termogravimétricos	56
2.3.2.2 Co-combustión de harinas cárnicas en reactores de lecho fluidizado .	57
2.3.3 Estado del arte de la pirólisis de harinas cárnicas	64
2.3.3.1 Estudios termogravimétricos y modelos cinéticos	65
2.3.3.2 Pirólisis de harinas cárnicas en reactores de lecho fijo	66
2.3.4 Estado del arte de la gasificación de harinas cárnicas.....	71
2.3.4.1 Estudios termogravimétricos	75
2.3.4.2 Gasificación de harinas.....	75
2.3.4.3 Co-gasificación de harinas en una planta comercial	78
3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	85
3.1 Materiales: harinas cárnicas, hulla, <i>char</i> y cenizas	85
3.1.1 Análisis inmediato, elemental y poderes caloríficos.....	87

3.1.2	Diámetros de partícula	89
3.1.2.1	Muestras de H-Canadá.....	90
3.1.2.2	Muestras H-Brasil	90
3.1.2.3	Muestras H-España	90
3.1.2.4	Hulla.....	91
3.1.3	Caracterización física de las muestras H-Canadá	91
3.1.4	Comportamiento termogravimétrico de las H-Brasil	95
3.1.5	Determinación y caracterización de los extractivos.....	97
3.1.6	Caracterización química de las cenizas de los <i>chares</i>	98
3.2	Sistemas experimentales.....	100
3.2.1	Planta de laboratorio con reactor de lecho agitado mecánicamente.....	100
3.2.1.1	Reactor de lecho agitado mecánicamente	101
3.2.1.2	Sistema condensador de vapores	102
3.2.1.3	Sistema de limpieza del gas	102
3.2.2	Planta piloto con reactor de lecho fluidizado	103
3.2.2.1	Tolva y tornillo “sinfín”	103
3.2.2.2	Reactor de lecho fluidizado	104
3.2.2.3	Torre lavadora de vapores.....	106
3.2.2.4	Cámara de combustión de los gases.....	106
3.2.3	Planta de laboratorio con reactor de lecho fluidizado	107
3.2.3.1	Tolva y tornillo “sinfín”	108
3.2.3.2	Reactor de lecho fluidizado	108
3.2.3.3	Sistema de condensación y recogida de alquitranes	111
3.2.4	Equipos utilizados para el análisis de los productos	112
3.2.4.1	Analizador elemental para la caracterización de los productos líquido y sólido	112
3.2.4.2	Analizador Karl Fischer para la determinación del contenido en agua de muestras líquidas	112
3.2.4.3	Bomba calorimétrica para la determinación del poder calorífico superior de muestras líquidas y sólidas.....	112
3.2.4.4	pHmetro para la determinación del pH de muestras líquidas	112
3.2.4.5	Densímetro para la determinación de la densidad de muestras líquidas	112
3.2.4.6	Viscosímetro para la determinación de la viscosidad de muestras líquidas	113
3.2.4.7	Cromatógrafo de gases para la determinación de la composición del líquido	113

3.2.4.8	Determinación del nitrógeno amoniacal	114
3.2.4.9	Cromatógrafo de gases para la determinación de la composición del líquido	114
3.2.5	Planta de laboratorio con reactor de lecho fijo.....	115
3.3	Procedimiento experimental	116
3.3.1	Procedimiento experimental en la planta de laboratorio con reactor de lecho agitado mecánicamente.....	116
3.3.1.1	Determinación de la distribución a productos	118
3.3.1.2	Determinación de propiedades del <i>char</i>	119
3.3.1.3	Determinación de propiedades del líquido	120
3.3.2	Procedimiento experimental en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado.....	121
3.3.2.1	Determinación de la distribución a productos	126
3.3.2.2	Determinación de las propiedades del <i>char</i>	127
3.3.2.3	Determinación de las propiedades del líquido.....	127
3.3.3	Procedimiento experimental en la planta de laboratorio con reactor de lecho fluidizado	129
3.3.3.1	Determinación de la distribución a productos	132
3.3.3.2	Determinación de propiedades del gas	132
3.3.3.3	Determinación de propiedades del <i>char</i>	133
3.3.3.4	Determinación de propiedades del líquido	133
3.3.4	Procedimiento experimental en la planta de laboratorio con reactor de lecho fijo.....	134
3.4	Planificación experimental	135
3.4.1	Planificación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.....	135
3.4.2	Planificación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado	138
3.4.3	Planificación de los experimentos de co-gasificación de harinas cárnicas con hulla en un reactor de lecho fluidizado.....	140
3.4.4	Resumen de los experimentos de desulfuración llevados a cabo en un lecho fijo.....	143
4.	PIRÓLISIS DE HARINAS CÁRNICAS	147
4.1	Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta experimental con reactor agitado mecánicamente	147
4.1.1	Determinación de la reproducibilidad de la planta.....	148
4.1.2	Influencia de las condiciones de operación en la distribución a productos	148

4.1.2.1	Rendimiento a líquido de pirólisis	150
4.1.2.2	Rendimiento a char	152
4.1.2.3	Rendimiento a gas.....	155
4.1.3	Influencia de las condiciones de operación en las propiedades del líquido	158
4.1.3.1	Distribución de fases.....	159
4.1.3.2	Composición elemental de cada fase	161
4.1.3.3	Poder calorífico de la fase orgánica.....	162
4.1.3.4	Composición química de cada fase.....	163
4.1.4	Influencia de las condiciones de operación en las propiedades del <i>char</i>	167
4.1.4.1	Composición elemental.....	168
4.1.4.2	Poder calorífico.....	169
4.1.5	Recuperación de la energía contenida en el sólido y en el bio-oil	171
4.2.7	Estudio preliminar sobre el posible uso de las cenizas del producto sólido para la retención del gas H ₂ S.....	171
4.1.7	Resumen de los resultados obtenidos.....	178
4.2	Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado	179
4.2.1	Acondicionamiento de la planta para el procesado de harinas cárnicas.....	180
4.2.2	Distribución a productos	184
4.2.3	Caracterización del producto líquido	185
4.2.3.1	Propiedades físico-químicas del producto líquido.....	185
4.2.3.2	Composición química de las muestras de bio-oil	188
4.2.3.3	Fraccionamiento con disolventes.....	194
4.2.3.4	Composición química de las fracciones obtenidas tras el proceso de fraccionamiento con disolventes de las muestras de bio-oil.....	195
4.2.4	Uso de las fracciones acuosa y orgánica como fertilizante líquido.....	199
4.2.5	Caracterización del producto sólido.....	202
4.2.5.1	Caracterización química del producto sólido.....	202
4.2.6	Recuperación de la energía contenida en el sólido y en el bio-oil	204
4.2.7	Estudio preliminar sobre el posible uso de las cenizas del producto sólido para la retención del gas H ₂ S.....	205
4.2.8	Análisis preliminar de la contribución del proceso de pirólisis de harinas cárnicas al calentamiento global	207
4.2.9	Resumen de los resultados obtenidos.....	212

5. Co-GASIFICACIÓN DE HARINAS CÁRNICAS	217
5.1 Resultados.....	217
5.1.1 Rendimiento a productos.....	219
5.1.1.1 Rendimiento a gas.....	220
5.1.1.2 Rendimiento a líquido.....	221
5.1.1.3 Rendimiento a sólido	223
5.1.2 Determinación de propiedades del gas.....	224
5.1.2.1 Composición del gas	224
5.1.2.2 Poder calorífico del gas.....	227
5.1.2.3 Rendimiento energético a gas	229
5.1.3 Determinación de propiedades del líquido.....	231
5.1.4 Determinación de propiedades del <i>char</i>	234
5.2 Resumen de los resultados obtenidos	235
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	241
6.1 Resumen	241
6.1.1 Pirólisis de harinas cárnicas	242
6.1.2 Co-gasificación de harinas cárnicas con hulla	245
6.2 Conclusiones	247
6.2.1 Pirólisis de harinas cárnicas	247
6.2.2 Co-gasificación de harinas cárnicas con hulla	248
7. NOMENCLATURA.....	251
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	257

ÍNDICE FIGURAS

Figura 2.1. Mapa de provincias españolas con la distribución del número total de casos detectados desde el año 2000 hasta el año 2009. (Gasco, 2009).....	31
Figura 2.2. Producción de harinas cárnicas en el año 2008 (European Commision for Health and Consumer Protection y SIRASA).....	34
Figura 2.3. Producción de harinas en varios países de la Unión Europea. (Fuente: Conesa y cols., 2003 y Paisley y Hostrup-Pedersen, 2005).....	36
Figura 2.4. Fases de la fermentación anaerobia y poblaciones de microorganismos: 1) Bacterias hidrolíticas-acidogénicas; 2) Bacterias acetogénicas; 3) Bacterias homoacetogénicas; 4) Bacterias metanogénicas hidrogenófilas; 5) Bacterias metanogénicas acetoclásticas. (Fuente: SIRASA).....	41
Figura 2.5. Curvas TG y DTG de la descomposición térmica de las harinas cárnicas.....	65
Figura 2.6. Distribución de productos en pirólisis de harinas cárnicas en lecho fijo (Chaalá y cols., 2003 y Ayllón y cols., 2006).....	68
Figura 3.1. Muestras de HC-Canadá y HH-Canadá, de izquierda a derecha, respectivamente.....	86
Figura 3.2. Muestras de HC-Brasil y HH-Brasil, de izquierda a derecha, respectivamente.....	86
Figura 3.3. Equipo para medir el ángulo de reposo de una muestra. "Angle of repose tester"	92
Figura 3.4. Ángulo de reposo de las muestras.....	92
Figura 3.5. Densidad aireada (g/ml) de las muestras.....	93
Figura 3.6. Densidad compactada (g/ml) de las muestras.....	93
Figura 3.7. Ratio de Hausner de las muestras.....	94
Figura 3.8. Índice de compresibilidad de las muestras.....	94
Figura 3.9. Descomposición térmica de muestras H-Brasil. Fracción en peso (f) vs temperatura.....	96
Figura 3.10. Descomposición térmica de muestras H-Brasil. Derivada de la fracción en peso con respecto al tiempo (df/dt) vs temperatura.....	96

Figura 3.11. Esquema del sistema experimental con reactor de lecho agitado mecánicamente.....	100
Figura 3.12. Reactor de lecho agitado mecánicamente.....	101
Figura 3.13. Condensador de vapores.....	102
Figura 3.14. Esquema del sistema experimental con reactor de lecho fluidizado.....	103
Figura 3.15. Tolva y tornillo "sinfín"	104
Figura 3.16. Paletas giratorias y tornillo "sinfín"	104
Figura 3.17. Placa distribuidora.....	105
Figura 3.18. Esquema del reactor de lecho fluidizado. Dimensiones en mm.....	105
Figura 3.19. Torre lavadora o "scrubber"	106
Figura 3.20. Cámara de combustión de gases.....	107
Figura 3.21. Planta experimental de co-gasificación.....	107
Figura 3.22. Reactor de lecho fluidizado.....	109
Figura 3.23. Sistema de condensación de alquitranes.....	111
Figura 3.24. Esquema de la planta utilizada en los experimentos de desulfuración.....	115
Figura 3.25. Planta experimental con reactor de lecho agitado mecánicamente.....	118
Figura 3.26. Procedimiento de tamizado para la separación de HC-Brasil. 122	
Figura 3.27. Calibrado del tornillo de alimentación.....	123
Figura 3.28. Planta piloto con reactor de lecho fluidizado.....	126
Figura 3.29. Evolución de la composición del gas producto con el tiempo para un experimento de co-gasificación de hulla con 1% en peso de H-España, a 800 °C y con una RE = 0,35.....	131
Figura 3.30. Diseño de experimentos.....	141
Figura 4.1. Rendimientos a líquido de pirólisis en función del tipo de sólido alimentado.....	150

- Figura 4.2.** (a) Gráfica de efectos del tipo de sólido y de la velocidad de giro de las paletas, para una velocidad de calentamiento de 12,6 °C/min, sobre el rendimiento a líquido. (b) Gráfica de interacción del tipo de sólido y de la velocidad de calentamiento, para una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m., sobre el rendimiento a líquido. (Análisis ANOVA)..... 151
- Figura 4.3.** Rendimientos a *char* representados en función del tipo de sólido alimentado..... 152
- Figura 4.4.** (a) Gráfica del efecto del tipo de sólido y de la velocidad de giro de las paletas, para una velocidad de calentamiento de 12,6 °C/min sobre el rendimiento a *char*. (b) Gráfica de interacción del tipo de sólido y de la velocidad de calentamiento, para una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m, sobre el rendimiento a *char*. (Análisis ANOVA)..... 154
- Figura 4.5.** Gráfica del efecto del tipo de sólido sobre el rendimiento a *char* cuando la velocidad de giro de las paletas es 130 r.p.m. y la velocidad de calentamiento del reactor es de 20,5 °C/min (140 V)..... 155
- Figura 4.6.** Rendimientos a gas representados en función del tipo de sólido alimentado..... 156
- Figura 4.7.** Gráfica del efecto de la interacción de los factores sobre el rendimiento a gas, para una velocidad de calentamiento de 12,5 °C/min y velocidad de agitación de las paletas de 240 r.p.m. (Análisis ANOVA)..... 157
- Figura 4.8.** Distribución de las fases del producto líquido de la pirólisis de harinas..... 159
- Figura 4.9.** Gráfica de la interacción del tipo de sólido y la velocidad de calentamiento sobre la distribución de las fases orgánica y acuosa del líquido de pirólisis de harinas, para una velocidad de agitación de las paletas de 240 r.p.m. (Análisis ANOVA)..... 160
- Figura 4.10.** Gráfica de interacción del tipo de sólido y la velocidad de calentamiento sobre el rendimiento a fase orgánica, para una velocidad de agitación de las paletas de 240 r.p.m. (Análisis ANOVA)..... 161
- Figura 4.11.** Análisis cromatográfico de una muestra de fase orgánica obtenida en los experimentos (a) experimento 1, (b) experimento 3, (c) experimento 4. Identificación de los picos: (1) Indole, (2) tridecanitrilo, (3) hexadecanitrilo, (4) 9-octadecenamida, (5) cholesta-3,5-dieno..... 165
- Figura 4.12.** Análisis cromatográfico de una muestra de fase acuosa. Identificación de los picos: (1) fenol, 2,6-dimetoxi-, (2) ciclohexanol, 1-metil-4-(1-metiletetil)-, (3) fenol, 3,5-dimetoxi-, (4) ácido tiocianico, 4-metoxi-2,6-dimetil-3-piridil ester..... 166
- Figura 4.13.** Aglomeración del *char* en el reactor de lecho agitado mecánicamente..... 168

- Figura 4.14.** Gráfica del efecto de la interacción de los factores sobre el poder calorífico superior del *char* a una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m. (a), de 240 r.p.m. (b) y a 350 r.p.m. (c). (Análisis ANOVA)..... 170
- Figura 4.15.** Porcentajes de la energía contenida en el sólido de partida, recuperada en los productos sólido y fracción orgánica del líquido de pirólisis..... 171
- Figura 4.16.** % de retención de S con dolomita como material adsorbente, a 900 °C y 50 ml NTP/min..... 173
- Figura 4.17.** Capacidad de retención de S (%) de Ceniza_{exp1}, Ceniza_{exp3}, Ceniza_{exp9}, Ceniza_{exp11} y dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min. Influencia del tipo de material pirolizado, (a) a una velocidad de calentamiento de 6 °C/min y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m y (b) a una velocidad de calentamiento de 21 °C/min y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m..... 175
- Figura 4.18.** Capacidad de retención de S (%) de Ceniza_{exp1}, Ceniza_{exp2}, Ceniza_{exp8}, Ceniza_{exp11} y dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min. Influencia de la agitación de las paletas, (a) para HH-Canadá y una velocidad de calentamiento de 6 °C/min (b) para HH-Canadá y una velocidad de calentamiento de 21 °C/min..... 175
- Figura 4.19.** Capacidad de retención de S (%) de Ceniza_{exp1}, Ceniza_{exp3}, Ceniza_{exp9}, Ceniza_{exp11} y dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min. Influencia de la velocidad de calentamiento, (a) para HC-Canadá y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m. (b) HH-Canadá y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m..... 176
- Figura 4.20.** Análisis XRD a la muestra *Ceniza*_{exp 1} antes y después del experimento de desulfuración..... 177
- Figura 4.21.** a) Temperaturas durante el experimento 1. b) Presiones durante el experimento 1..... 181
- Figura 4.22.** a) Temperaturas durante el experimento 2. b) Presiones durante el experimento 2..... 182
- Figura 4.23.** a) Temperaturas durante el experimento 3. b) Presiones durante el experimento 3..... 182
- Figura 4.24.** Aglomeraciones encontradas en el lecho tras el experimento 3..... 183
- Figura 4.25.** a) Temperaturas durante el experimento 4. b) Presiones durante el experimento 4..... 183
- Figura 4.26.** Viscosidad aparente de las muestras de bio-oil y fracción acuosa, en función de la velocidad del usillo..... 187

Figura 4.27. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 1 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) Fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (7) 5-metil-Indol, (8) 2-metoxi-6-2, propenil-fenol, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico..... 189

Figura 4.28. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 2 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1´) Pentanol, (2´) ácido fórmico, (3´) 2-metoxi-fenol, (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (5) 1-pentadeceno, (4´) Indol, (5´) DL-Arabinosa, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico..... 189

Figura 4.29. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 3 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (6) 2-metil-benzonitrilo, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico..... 190

Figura 4.30. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 4 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (5) 1-pentadeceno, (6) 2-metil-benzonitrilo, (7) Indol, (8) 2-metoxi-6-2, propenil-fenol, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico..... 190

Figura 4.31. Proporción de las distintas fracciones obtenidas tras el fraccionamiento de los bio-oils. EIS (compuestos insolubles en éter), ES (compuestos soluble en éter) and WIS (compuestos insolubles en agua).... 194

Figura 4.32. Composición química de la fracción WIS. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (5) 1-pentadeceno, (6) 2-metil-benzonitrilo, (7) 5-metil-Indol, (8) 2-metoxi-6-2, propenil-fenol, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico..... 196

Figura 4.33. Composición química de la fracción ES. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) monoetanolamina, (2) ácido octanoico, (3) N,N-dietil-1,4-bendendiamina, (4) 1,2-bencenediol, (5) 3-metil-2-benzotiazolintiol, (6) 1,4-diamino,2-metoxi-9,10-antracenediona,(7) hidroquinona, (8) 6-metoxi-.alfa.metil-2-naftalenacetnitrilo, (9) 9-metilaminometil antraceno, (10) 2-fenil-benzo [b] tiofeno, (11) 5-isopropil-2-metil benzofenona, (12) 2-hidroxi-5-metoxi-bencenopropanol, (13) 2-(2-fluorobencilideno)-7,8-dimetil-tiazolo [3,2-a] bencimidazol-3(2H)-ona..... 197

- Figura 4.34.** Composición química de la fracción EIS. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) 4-metil-dl-triptofeno, (2) 1-metoxi butano, (3) 5-metoxi-1-heptanol, (4) 1-hexiloxi-5-metil-hexano, (5) etanol, (6) 1-etiltio-2-metil benceno, (7) cloro benciltrietilamonio, (8) 3-hexildihidroxi-2(3H)-furanona, (9) 6-butil-2,3-dihidroxi-1,1-dimetil-1H-indeno, (10) 1,3,5-trioxano, (11) quinolina, (12) 1,1-oxibis-heptano, (13) 1-(4-trifluorometilfenil)imidazolin-2-tiona, (14) á-D-Arabinopiranososa..... 197
- Figura 4.35.** Aspecto de las plantas tras ser regadas con las muestras diluidas de los líquidos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado, con abono y con agua..... 200
- Figura 4.36.** Valores medios SPAD obtenidos en los ensayos de fertilidad. 201
- Figura 4.37.** Porcentajes de la energía contenida en el sólido de partida, recuperada en los productos sólido y fracción orgánica del líquido de pirólisis..... 205
- Figura 4.38.** Capacidad de retención de S (%) de Cenizas_{exp1}, Cenizas_{exp2}, Cenizas_{exp3}. Además de dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min..... 205
- Figura 4.39.** Flujos de materia y energía en los procesos evaluados..... 208
- Figura 5.1.** Coeficientes de variabilidad de la planta para distintas variables estudiadas..... 218
- Figura 5.2.** Gráfica de interacción del sólido alimentado (H-España) y la T^a, sobre el rendimiento a gas a una RE de 0,35..... 221
- Figura 5.3.** (a) Efecto del % de H-España y la T^a sobre el rendimiento a líquido a una RE de 0,30. (b) Efecto del % de H-España y de la RE sobre el rendimiento a líquido a una temperatura de 850 °C..... 222
- Figura 5.4.** (a) Gráfica de la interacción del % de H-España y la T^a sobre el rendimiento a líquido a una RE de 0,35. (b) Efecto del % de H-España y de la RE sobre el rendimiento a líquido a una temperatura de 900 °C..... 223
- Figura 5.5.** Comparación de la composición del gas (en base libre de nitrógeno) obtenido en la gasificación de hulla (0% H-España) y el obtenido en la co-gasificación de hulla con harinas cárnicas (1% H-España) a una temperatura de 800 °C y RE de 0,25..... 225
- Figura 5.6.** Gráficas de interacción de la T^a y de la RE sobre el % en volumen de (a) H₂, (b) CO y (c) CO₂..... 226
- Figura 5.7.** (a) Efecto de la adición de H-España y de la T^a sobre el poder calorífico del gas producto a una RE = 0,35. (b) Efecto de la adición de H-España y de la RE sobre el poder calorífico del gas producto a una T^a = 900 °C..... 229

Figura 5.8. (a) Efecto de la adición de H-España y de la T^a sobre el rendimiento energético a gas a una RE = 0,35. (b) Efecto de la adición de H-España y de la RE sobre el y_{gas} a una $T^a = 900$ °C..... 231

Figura 5.9. (a) Cromatograma correspondiente a una muestra líquida obtenida en la co-gasificación de 0,5% en peso de H-España con hulla a 800 °C y RE de 0,35. (b) Cromatograma correspondiente a una muestra líquida obtenida en la co-gasificación de 1% en peso de H-España con hulla a 800 °C y RE de 0,35..... 232

ÍNDICE TABLAS

Tabla 2.1. Datos de casos de EEB en Europa hasta julio de 2007 (DG SANCO).....	30
Tabla 2.2. Vías de gestión de los residuos animales y de las harinas cárnicas (DG SANCO).....	35
Tabla 2.3. Emisiones a la atmósfera medidas durante la incineración de harinas cárnicas en tres cementeras del País Vasco.....	46
Tabla 2.4. Composición de una muestra de harinas cárnicas.....	46
Tabla 2.5. Análisis elemental e inmediato, grasa, proteínas y poder calorífico de las muestras de harinas cárnicas usadas en distintos estudios. (Ayllón y cols., 2005 y 2006; Barbati y cols., 2008; Beck y cols., 2004; Conesa y cols., 2003, 2005 y 2009; Chaala y Roy., 2003; Fedorowicz y cols., 2007; Heikkinen y cols., 2008; Lopes y cols., 2009; McDonnell y cols., 2010; Miller y cols., 2006; Piazza y García, 2010; Soni y cols., 2009).....	52
Tabla 2.6. Contenido en metales y otros elementos traza (mg/kg) en las harinas cárnicas utilizadas en varios estudios.(Coutand y cols., 2008; Chaala y Roy, 2003; Gulyurtlu y cols., 2005; Skodras y cols., 2007).....	53
Tabla 2.7. Intervalo del contenido en peso de metales en las cenizas de harinas cárnicas utilizadas en diversos estudios. (Beck y cols., 2004; Fryda y cols., 2006 y 2007; Lopes y cols., 2009; Skodras y cols., 2007).....	53
Tabla 2.8. Concentración de PCDD y PCDF (pg/ g) en muestras de harinas cárnicas. (Eljarrat y cols., 2002).....	54
Tabla 2.9. Reacciones de oxidación	73
Tabla 2.10. Reacciones de equilibrio durante la gasificación.....	73
Tabla 2.11. Reacciones de los hidrocarburos en el gas	74
Tabla 2.12. Emisiones de NOx y SOx (García-Peña y Muñoz-Mozos 2002).....	79
Tabla 2.13. Composición de las cenizas (García-Peña y Muñoz-Mozos 2002) 79	
Tabla 3.1. Análisis inmediato y análisis de grasa, proteínas y fibra de las muestras de harinas cárnicas, harinas de carne, harinas de hueso y hulla. . .	87
Tabla 3.2. Análisis elemental de las muestras de harinas cárnicas, harinas de carne, harinas de hueso y hulla.....	88
Tabla 3.3. Poder calorífico de las muestras de las muestras de harinas y hulla.....	88

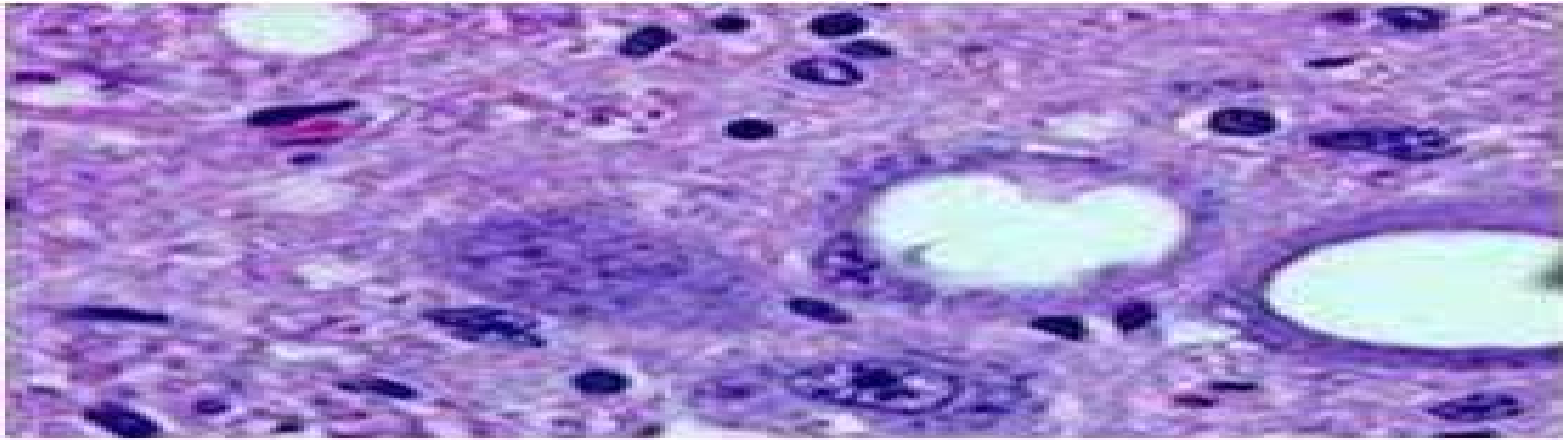
Tabla 3.4. Análisis del contenido en metales de las cenizas de las muestras H-España y hulla.....	89
Tabla 3.5. Cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado, y en lecho agitado mecánicamente, analizados como sólidos sorbentes del gas H ₂ S.....	98
Tabla 3.6. Análisis de la composición de las cenizas.....	99
Tabla 3.7. Superficie específica (m ² /g) de las cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado y lecho agitado mecánicamente.....	99
Tabla 3.8. Composición del gas sintético usado en los experimentos de desulfuración.....	100
Tabla 3.9. Intervalo de los factores de estudio en los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.....	136
Tabla 3.10. Variables respuesta de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.....	136
Tabla 3.11. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.....	138
Tabla 3.12. Intervalo de los factores de estudio en los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.....	138
Tabla 3.13. Variables respuesta de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.....	139
Tabla 3.14. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.....	140
Tabla 3.15. Intervalo de los factores de estudio en los experimentos de co-gasificación de harina cárnicas y hulla en un reactor de lecho fluidizado..	140
Tabla 3.16. Variables respuesta de los productos obtenidos en la co-gasificación de harinas y hulla en un reactor de lecho fluidizado.....	141
Tabla 3.17. Condiciones de operación de los experimentos de co-gasificación de harinas y hulla en un reactor de lecho fluidizado.....	142
Tabla 3.18. Experimentos realizados para evaluar la capacidad de retención de S de las cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas.....	143
Tabla 4.1. Resultados obtenidos en el punto central: media aritmética, desviación estándar, desviación estándar relativa e intervalos de confianza para algunas de las variables analizadas.....	148

Tabla 4.2. Rendimientos de los productos a distintas condiciones de operación.....	149
Tabla 4.3. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el rendimiento a líquido.....	152
Tabla 4.4. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el rendimiento a <i>char</i>	154
Tabla 4.5. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el rendimiento a gas.....	157
Tabla 4.6. Distribución de fases del líquido de pirólisis y poder calorífico superior de la fase orgánica.....	158
Tabla 4.7. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre la distribución de fases del líquido de pirólisis.....	160
Tabla 4.8. Análisis elemental del líquido de pirólisis.....	162
Tabla 4.9. Compuestos químicos presentes en las fases orgánicas del líquido de pirólisis.....	167
Tabla 4.10. Análisis elemental del <i>char</i> obtenido en la pirólisis de harinas en lecho agitado mecánicamente.....	169
Tabla 4.11. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el poder calorífico del <i>char</i>	170
Tabla 4.12. Desviación estándar de los valores de % de S retenido.....	173
Tabla 4.13. mg de S retenidos por cada g de sólido y de ceniza.....	177
Tabla 4.14. Rendimiento al producto sólido en los distintos experimentos.....	184
Tabla 4.15. Propiedades físico-químicas de los productos líquidos.....	185
Tabla 4.16. Compuestos orgánicos detectados en las muestras orgánicas...191	
Tabla 4.17. % de área de las distintas familias químicas presentes en las fracciones orgánicas.....	193
Tabla 4.18. Análisis elemental e inmediato de la fracción sólida y composición de sus cenizas.....	203
Tabla 4.19. Tiempos de ruptura y mg de S retenidos por cada g de ceniza	206
Tabla 4.20. Factores de conversión para evaluar las emisiones que afectan al calentamiento global.....	209

Tabla 4.21. Factores de calentamiento global (FCG) producidos en la pirólisis de 1 tonelada de harinas de carne y hueso (H-España) en un reactor de lecho fluidizado.....	210
Tabla 5.1. Reproducibilidad de la planta experimental.....	218
Tabla 5.2. Rendimientos a productos y cierre de los balances de materia.....	219
Tabla 5.3. Efectos de los factores con un efecto significativo sobre el rendimiento a gas.....	220
Tabla 5.4. Efectos de los factores sobre el rendimiento a líquido.....	222
Tabla 5.5. Efectos de los factores analizados sobre el rendimiento a sólido.....	223
Tabla 5.6. Composición del gas (en % en vol.) obtenido en la co-gasificación de H-España con Hulla.....	226
Tabla 5.7. PC_{gas} , Y_{gas} y η_{energ} del gas producto de la co-gasificación de harinas cárnicas con hulla.....	228
Tabla 5.8. Efectos de los factores analizados sobre el poder calorífico del gas.....	228
Tabla 5.9. Efectos de los factores analizados sobre y_{gas} y el $\eta_{energ.}$ del gas.....	230
Tabla 5.10. Compuestos identificados en la fracción líquida.....	233
Tabla 5.11. $PCS_{líquido}$ y contenido en NH_3 del líquido obtenido en la co-gasificación de harinas cárnicas con hulla.....	233
Tabla 5.12. $PCS_{sólido}$ del sólido obtenido en la co-gasificación de harinas cárnicas con hulla.....	234

CAPÍTULO 1

Introducción y objetivos



1.1 Introducción

1.2 Objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

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.

El proceso de tratamiento de dichos residuos para su transformación en harinas consiste fundamentalmente en una trituración, cocción con vapor de agua 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.

Hasta la aparición de la Encefalopatía Espongiforme Bovina las harinas cárnicas constituían una parte fundamental de la alimentación de animales en explotaciones ganaderas, sin embargo, a raíz de dicha enfermedad, la utilización de harinas como alimento para el ganado está prohibida en toda la Unión Europea, tal y como quedó establecido en la Decisión de la Comisión Europea 2000/418/CE, transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 3454/2000. Solamente un pequeño porcentaje de las harinas cárnicas se sigue utilizando para la alimentación de animales de compañía. Actualmente en España se producen al año aproximadamente 1,5 millones de toneladas de subproductos cárnicos, de ellos alrededor de 400.000 toneladas son harinas cárnicas. Actualmente, los gobiernos permiten su incineración en cementeras y/o depósito en vertedero (Ayllón y cols., 2005 y 2006). Según la empresa SIRASA (Sociedad de Infraestructuras Rurales Aragonesa S.A.), actualmente un 22 % de harinas cárnicas producidas en España se incineran en cementeras y el resto se depositan en vertederos autorizados. En el caso concreto de Aragón, aproximadamente 3.100 toneladas/año de harinas cárnicas se trasladan a otras comunidades autónomas (Castilla La Mancha y/o Comunidad Valenciana) para ser incineradas en cementeras, mientras que 7.900 toneladas /año se depositan en vertederos autorizados. El depósito en vertedero de

estas harinas tiene un coste anual de aproximadamente 302.000 euros. Además del coste económico que supone la gestión actual de estas harinas, un total de más de 220.000 GJ energéticos están siendo desaprovechados anualmente en Aragón. La legislación actual, como el Plan Nacional Integral de Residuos (2008-2015), recomienda reducir la cantidad de residuos destinados a vertido. Además, las harinas cárnicas pueden ser consideradas como un tipo especial de biomasa, y debido a su poder calorífico (20 MJ/kg), podrían ser aprovechadas energéticamente mediante procesos termoquímicos como son la combustión, pirólisis y gasificación.

En Europa, algunos autores han evaluado la co-combustión de harinas cárnicas con carbón, como posible procedimiento para el aprovechamiento energético de dichas harinas (McDonnell y cols., 2001; Gulyurtlu y cols., 2005; Cummins y cols., 2006; Fryda y cols., 2007). Entre otros resultados se observa que las emisiones de NO_x pueden aumentar debido al alto contenido en nitrógeno de las harinas cárnicas (Fryda y cols., 2007). Los problemas asociados con estas emisiones y el rechazo social a los procesos de combustión de residuos existentes en España, hacen necesaria la búsqueda y evaluación de otras opciones, más respetuosas con el medio ambiente, para la gestión de las harinas.

La pirólisis y la gasificación pueden ser dos posibles alternativas a la combustión. Aunque ambos procesos han sido poco estudiados hasta el momento actual, presentan algunas ventajas frente a la combustión. Debido a que estos procesos se desarrollan en una atmósfera reductora, la formación de dioxinas y furanos debería ser menor que en los procesos de combustión. Ambos procesos tienen un mejor rendimiento energético que la combustión y su versatilidad en la valorización del residuo y/o combustible es mayor, ya que se puede aprovechar la energía que contiene dicho sólido en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis para la obtención de productos químicos.

Dada la experiencia del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) en procesos de pirólisis y gasificación de biomasa y residuos sólidos, la pirólisis de harinas cárnicas había sido anteriormente estudiada. Previa a la presente tesis doctoral, Ayllón (2009), analizó la pirólisis de harinas en lecho fijo. Además, otros trabajos han analizado la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fijo (Chaala y cols., 2003; Ayllón y cols., 2006) y su descomposición térmica en termobalanzas (Skodras y cols., 2002; Conesa y cols., 2003 y 2005; Ayllón y cols., 2005; Skodras y cols., 2007;

Senneca, 2008; Conesa y cols., 2009). Sin embargo, una manera de procesar en continuo dicho residuo podría ser su pirólisis en lecho fluidizado, lo que todavía no ha sido analizado.

Los productos principales obtenidos en los procesos de pirólisis son: un sólido carbonoso o *char*, que posee un poder calorífico similar al del carbón mineral y que puede ser quemado para la producción de calor (Sarkar y cols., 2010); un líquido de pirólisis, el cual podría ser usado como combustible o como fuente para la obtención de productos químicos (Vagia y Lemmonidou, 2008; Wu y cols., 2008); y en menor medida un gas con un poder calorífico medio-bajo (Ayllón y cols., 2006). Las cantidades y características de estos productos varían en función de las condiciones de operación a las que se lleve a cabo el proceso de pirólisis.

En cuanto a las propiedades físico-químicas del producto líquido obtenido en la pirólisis de harinas cárnicas solamente han sido estudiadas en profundidad por Chaala y cols. (2003). Sin embargo, para poder evaluar los posibles futuros usos de esta fracción líquida, es importante conocer su composición química y sus propiedades físico-químicas. Además, desde un punto de vista medioambiental, también es importante conocer si dicho producto líquido contiene compuestos peligrosos para el medioambiente tales como hidrocarburos aromáticos.

Por otro lado, el estudio de las propiedades físico-químicas del producto sólido son también importantes para la evaluación de sus usos posteriores. Aunque el sólido obtenido de los procesos de combustión de harinas ha sido caracterizado (Deydier y cols., 2003, 2005 y 2007; Coutand y cols., 2008 y 2009), no ocurre lo mismo con el sólido obtenido en los procesos de pirólisis de harinas. Aunque este producto sólido ha sido analizado por Chaala y cols., 2003 y por Ayllón y cols., 2006, es necesario un estudio en mayor profundidad de sus características específicas.

La gasificación es un proceso térmico desarrollado en una atmósfera reductora, mediante el cual materiales sólidos se transforman en productos, mayoritariamente gaseoso y sólido. El gas obtenido en los procesos de gasificación puede ser usado como combustible en la producción de electricidad o en la producción de productos químicos (metanol, Fishcer Trops, etc). El rendimiento energético de los procesos de gasificación es mayor que el de los procesos de combustión. Además, debido a las reacciones que tienen lugar en estos procesos, la producción de gases contaminantes (NO_x , SO_2) es menor que en los procesos de

combustión. La atmósfera de carácter reductor dentro de un gasificador hace que la formación de dioxinas y furanos sea también menor que en los procesos de combustión (García-Peña and Muñoz-Mozos, 2002).

Por lo tanto, la gasificación podría ser una alternativa, medioambientalmente sostenible, para el tratamiento de las harinas cárnicas. A pesar de las posibles ventajas que supondría la gestión de las harinas cárnicas mediante procesos de gasificación, dichos procesos no han sido suficientemente estudiados hasta la fecha (Fedorowicz y cols., 2007; Ro y cols., 2007 y Soni y cols., 2009) y solamente García-Peña y Muñoz-Mozos (2002) han analizado la co-gasificación de harinas con carbón. Los resultados encontrados en dicho estudio demuestran la posibilidad de co-gasificar las harinas cárnicas con carbón, en pequeños porcentajes (1 % a 4.5 % en peso de harinas), sin cambios apreciables en los productos obtenidos con respecto a los obtenidos en la gasificación de carbón.

Sin duda, los pocos estudios existentes sobre la pirólisis y la gasificación de harinas cárnicas como métodos de gestión de dicho residuo evidencian la necesidad de seguir investigando en dichos procesos y en el aprovechamiento de los productos obtenidos en ellos, justificando así los objetivos planteados en esta tesis doctoral.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es avanzar en el conocimiento sobre los procesos de pirólisis y gasificación de harinas cárnicas para su futura evaluación como potenciales medios de gestión de dicho material.

Para que la pirólisis y la gasificación sean potenciales vías de gestión de harinas cárnicas mediante su valorización energética es necesario evaluar aspectos económicos, medioambientales y sociales de ambos procesos. Para poder valorar los aspectos económicos y medioambientales es necesario disponer entre otros de datos que permitan cuantificar el rendimiento energético del proceso, y las principales características de los productos obtenidos lo que permitirá valorar sus impactos medioambientales así como las posibles aplicaciones de los subproductos que se derivan de dichos procesos. En este sentido se plantean los objetivos concretos de esta tesis doctoral que permitirán lograr el objetivo global. Estos objetivos concretos se indican a continuación.

En cuanto a la pirólisis se pretende analizar el efecto de las principales variables de operación del proceso sobre la distribución de productos y sobre las principales propiedades de los productos obtenidos. Una de las principales variables del proceso es el tipo de reactor en el que se desarrolla, por ello la pirólisis se ha llevado a cabo en dos reactores diferentes, un reactor agitado mecánicamente y un reactor de lecho fluidizado. En trabajos anteriores a esta tesis doctoral ya se había analizado otro tipo de reactor, un reactor de lecho fijo (Ayllón y cols., 2006).

Los objetivos específicos del estudio del proceso de pirólisis en un reactor de lecho agitado mecánicamente han sido los siguientes: evaluar el efecto de la velocidad de calentamiento y de la composición de las harinas cárnicas alimentadas, sobre la distribución de productos y sobre algunas características de las fracciones sólida y líquida obtenidas. La pirólisis de harinas cárnicas no había sido desarrollada hasta el momento, en un reactor de este tipo, por lo que se consideró de gran relevancia conocer la distribución de los productos y las características de ellos. De esta manera, se pueden comparar dichas características con las de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas en lecho fijo. Los resultados obtenidos de este estudio permiten avanzar en la optimización del proceso con el fin de transformar las harinas cárnicas en un líquido combustible aprovechando el resto de subproductos del proceso.

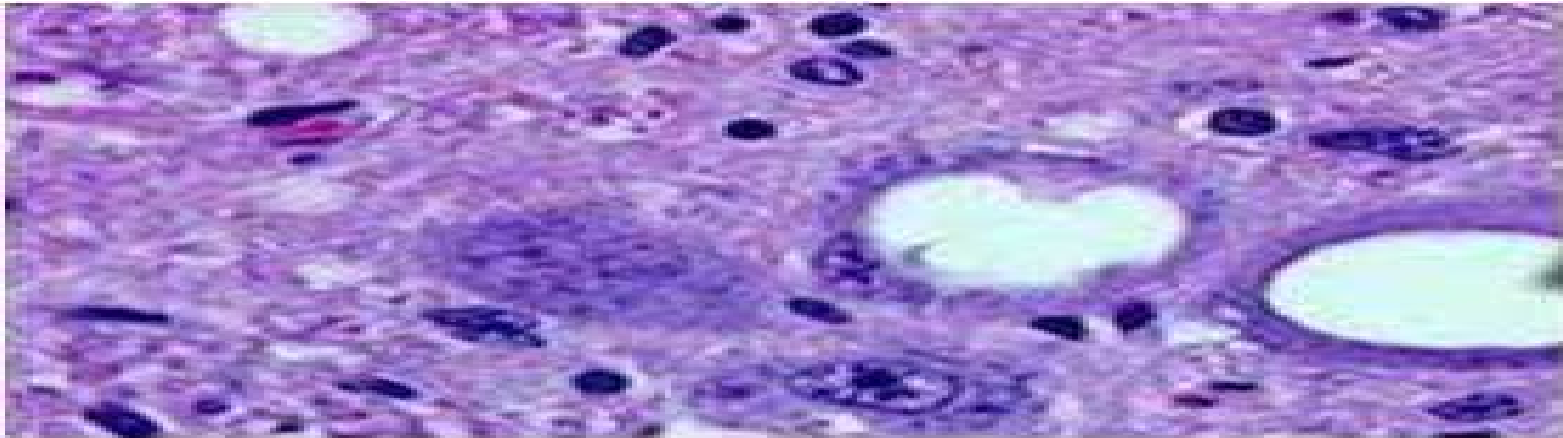
En el estudio del proceso de pirólisis en lecho fluidizado se plantean los siguientes objetivos específicos. En primer lugar, debido a los problemas relacionados con la dificultad de alimentar harinas cárnicas en continuo a un reactor, que habían sido descritos anteriormente en bibliografía (Fedorowicz y cols., 2007; Ayllón, 2009; García y cols., 2007) se evalúa la viabilidad técnica de alimentar en continuo harinas a un reactor de lecho fluidizado de capacidad 20 kg/h. En segundo lugar, se pretende caracterizar las fracciones líquida y sólida obtenidas de este proceso para poder valorar posibles aplicaciones de estos productos, especialmente el uso como combustible de la fracción líquida y el uso de la fracción sólida como adsorbente.

En cuanto al estudio de gasificación de harinas cárnicas se plantean el objetivo específico en base a los problemas de alimentación de harinas cárnicas encontrados en trabajos anteriores. Se estudia la co-gasificación de harinas con carbón como medio para la eliminación del residuo aprovechando su contenido

energético sin afectar sensiblemente al proceso de gasificación de carbón. Para ello se analiza el efecto de pequeños porcentajes de harinas en carbón sobre la distribución de productos, el rendimiento energético y la composición de los productos de la gasificación de carbón.

CAPÍTULO 2

Antecedentes



2.1 Harinas cárnicas: descripción, problemática y marco legal

2.2 Vías de gestión de harinas cárnicas

2.3 Estado del arte de la combustión, la pirolisis y la gasificación de harinas cárnicas

2. ANTECEDENTES

Este capítulo se estructura en dos grandes bloques. En el primero de ellos se describe el material de trabajo de esta tesis, las harinas cárnicas. Además de sus características físico-químicas, se describe la problemática que existe actualmente con dicho material y el marco legal aplicable a dichas harinas. En el segundo bloque se tratan los procesos de valorización que están siendo aplicados a las harinas cárnicas. Se presenta una revisión del estado del arte de la pirólisis y la gasificación de dicho material por ser los procesos que han sido estudiados durante la realización de esta tesis doctoral.

2.1 Harinas cárnicas: descripción, problemática y marco legal

2.1.1 Descripción de las harinas cárnicas

La Encefalopatía Espongiforme Bovina (EEB) o enfermedad de Creutzfeldt-Jakob es el nombre científico de una enfermedad que es conocida coloquialmente como "*enfermedad de las vacas locas*" y que fue diagnosticada por primera vez en el Reino Unido en los años 90. Pertenece a un grupo de enfermedades poco conocidas, que anteriormente se denominaban Encefalopatías Espongiformes Transmisibles (EET) y que actualmente se conocen como enfermedades priónicas.

La enfermedad está causada por un agente transmisible no convencional, que es una proteína infecciosa denominada "*prion*", que se pliega de forma anómala. Además, este prión parece ser capaz de inducir a otros priones esta anomalía, con lo que genera una acumulación constante de estas proteínas anómalas hasta provocar la total degeneración del órgano infectado.

Es una afección degenerativa del sistema nervioso central de los bovinos incurable, que se caracteriza por la aparición de síntomas nerviosos en los animales adultos, que progresivamente, concluye con la muerte del animal. Los síntomas de esta enfermedad están motivados por la acumulación del prión en las células neuronales, originando la muerte celular. Un análisis microscópico revela lesiones

como vacuolas que dan al tejido nervioso un aspecto de esponja, de ahí el nombre de “espongiformes”.

En la Tabla 2.1 se muestra la distribución de casos detectados en la Unión Europea desde 1998 hasta julio de 2007.

Tabla 2.1. Datos de casos de EEB en Europa hasta julio de 2007 (DG SANCO).

PAÍSES	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	Totales
Alemania	7	125	106	54	65	32	16	4	415
Austria	0	1	0	0	0	2	2	1	6
Bélgica	9	46	38	15	11	2	2	0	133
Dinamarca	1	6	3	2	1	1	0	0	15
Eslovaquia	0	0	0	2	7	3	0	2	14
Eslovenia	0	1	1	1	2	1	1	1	8
España	2	83	134	173	138	103	68	40	741
Finlandia	0	1	0	0	0	0	0	0	1
Francia	162	277	240	138	54	31	8	8	998
Grecia	0	1	0	0	0	0	0	0	1
Holanda	2	20	24	19	6	3	2	2	84
Hungría	0	0	0	0	0	3	0	0	0
Irlanda	149	257	330	182	121	70	38	25	1.619
Italia	0	50	36	31	8	8	7	2	144
Luxemburgo	0	0	1	0	0	1	0	0	3
Polonia	0	0	0	5	11	20	10	9	55
Portugal	150	113	86	133	91	51	33	14	1.051
Reino Unido	1.441	1.198	1.125	614	343	226	129	65	184.558
República Checa	0	2	2	4	7	8	3	2	28
Suecia	0	0	0	0	0	0	1	0	1
Total UE-27	1.923	2.181	2.126	1.373	865	562	320	175	189.875

Se observa que el contagio de la enfermedad es cada vez menor, sin embargo, los afectados por la EEB han sumado casi 190.000 en la Unión Europea en ese periodo de tiempo.

En la figura 2.1 se muestra la distribución de casos de EEB en España por provincias. Cabe destacar los mayores valores de las comunidades autónomas de Galicia, Castilla y León y Cataluña.



Figura 2.1. Mapa de provincias españolas con la distribución del número total de casos detectados desde el año 2000 hasta el año 2009. (Gasco, 2009).

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, clasificadas dentro de los llamados “subproductos animales no destinados a consumo humano” (SANDACH).

El proceso de tratamiento de dichos residuos para su transformación en harinas consiste fundamentalmente en una trituración, cocción con vapor de agua 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.

Las harinas cárnicas presentan una considerable variabilidad en su composición química. Los principales factores de variación son la propia heterogeneidad del producto inicial, la comercialización de mezclas procedentes de carne de distintas especies y el sistema de extracción de grasa. Las harinas cárnicas pueden ser harinas de carne, harinas de hueso, o harinas de carne y hueso si ambos residuos animales no han sido separados. Estas harinas cárnicas pueden ser sometidas a un proceso de desactivación del prión responsable de la EET (Encefalopatía Espongiforme Transmisible). El llamado método de transformación nº 1 reflejado en el Reglamento 1774/2002, es un proceso en el que se muelen las harinas para que las partículas no superen los 50 mm, a continuación se les mantiene un tiempo de residencia de 20 minutos a temperatura de 133 °C y a presión de 3 bares, tal y como se describe en dicho Reglamento. Las harinas tratadas en estas condiciones pierden su carácter infeccioso y pueden ser

gestionadas como residuos no peligrosos. Sin embargo, existen dudas acerca de que se destruya completamente el príón (Brown y cols., 1999).

Tras la desactivación del príón, las harinas cárnicas aparecen en Lista Europea de Residuos (LER) con el código 020202.

Hasta la aparición de la EEB, las harinas cárnicas constituían una parte fundamental de la alimentación de animales en explotaciones ganaderas. La vía de transmisión de esta enfermedad conocida hasta la fecha es la ingestión por los animales de alimentos contaminados con el príón. Por esta razón, a raíz de la aparición de dicha enfermedad, la utilización de harinas como alimento para el ganado está prohibida en toda la Unión Europea, tal y como quedó establecido en la Decisión de la Comisión Europea 2000/418/CE transpuesta a la legislación española a través del Real Decreto 3454/2000. Solamente un pequeño porcentaje de las harinas cárnicas se sigue utilizando para la alimentación de animales de compañía.

Conforme a lo previsto en el Reglamento (CE) 1774/2002, los SANDACH se clasifican en tres categorías en función de su riesgo, denominadas Categoría 1, Categoría 2 y Categoría 3. Los cuadros párrafos describen las tres categorías de SANDACH recogidas en los artículos 4,5, y 6 del Reglamento (CE) 1774/2002.

El material de la Categoría 1 incluirá los SANDACH que correspondan a la descripción siguiente, o cualquier material que los contenga: todas las partes del cuerpo de animales sospechosos de infección por EET, animales sacrificados en aplicación de medidas de erradicación de EET, animales de experimentación, animales de compañía y de zoológicos, animales salvajes sospechosos de estar infectados por EET. Material específico de riesgo (MER) ovino, bovino y caprino. Cuerpos de animales muertos que contengan MER.

El material de la Categoría 2 incluirá los SANDACH animales que correspondan a la descripción siguiente, o cualquier material que los contenga: estiércol, contenido de tubos digestivos y leche no válida para consumo humano. Animales muertos o sacrificados no incluidos en la Categoría 1, no válidos para consumo humano. Materiales sólidos de tamaño mayor a 6 mm, recogidos al depurar aguas residuales de mataderos.

El material de la Categoría 3 incluirá los SANDACH que correspondan a la siguiente descripción, o cualquier material que los contenga: todos los subproductos animales aptos para consumo humano, despreciados por motivos comerciales, o no aptos, pero que no presenten síntomas de enfermedad alguna; pieles, pezuñas, plumas,...; sangre de animales no rumiantes, residuos de la elaboración de productos alimenticios, leche cruda y sangre de animales sin síntomas de enfermedad alguna y residuos de cocina.

En base a la anterior clasificación, las harinas cárnicas pueden proceder de materiales de Categorías 1, 2 ó 3 y deben ser gestionados en función de a qué categoría pertenezcan.

2.1.2 Problemática y marco legal

Desde la aparición de la enfermedad EEB dentro del Reino Unido en los años noventa, en Europa se ha desarrollado diversa legislación para evitar que esta afección neurodegenerativa afecte a la población de nuevo. Esta enfermedad que apareció como brote infeccioso por primera vez en el Reino Unido, se ha convertido en una de las mayores preocupaciones para las autoridades sanitarias y relacionadas con la ganadería en la mayor parte de los países de la Unión Europea, sobre todo en aquellos que han aparecido casos de contagio a personas por comer carne infectada por priones.

Desde la aparición de la enfermedad y posterior legislación, la producción de harinas cárnicas anteriormente destinada al consumo animal, ha pasado a ser un residuo animal que hay que gestionar adecuadamente. La producción mundial de harinas cárnicas procedentes de residuos animales ronda las 60 millones de toneladas anuales. En Europa se producen un total de 3 millones de toneladas anuales, mientras que en España y en Aragón la producción es de 400.000 y 11.000 toneladas anuales respectivamente, tal y como se muestra en la figura 2.2.

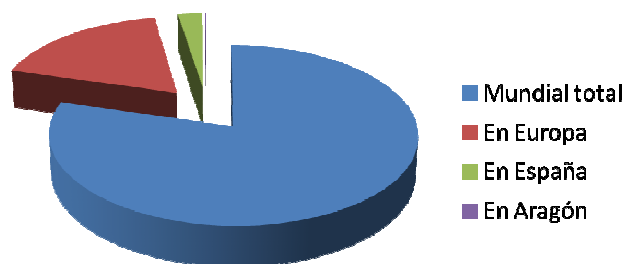


Figura 2.2. Producción de harinas cárnicas en el año 2008 (European Commission for Health and Consumer Protection y SIRASA).

2.1.2.1 Problemática y marco legal en Europa

A partir del año 2002, el Reglamento (CE) 1774/2002 obliga a recoger y destruir los cadáveres de animales (sobre todo aquellos que sean sospechosos de haber contraído la encefalopatía espongiforme) de una forma específica, para evitar los contagios con explotaciones vecinas y prevenir posibles brotes de la enfermedad.

Esto ha causado que la mayor parte de las legislaciones de los países adscritos a la Unión Europea, se modifiquen y se adapten a lo que dicta el reglamento. Se ha creado una comisión en cada país miembro, que se encarga de informar y de realizar controles de las empresas y organismos encargados de la gestión de los SANDACH.

Han aumentado las medidas de seguridad y los costes por la gestión correcta de los SANDACH, obligando a los ganaderos a suscribir un seguro que cubra la muerte del animal y se encargue de la recogida y destrucción del cadáver. Los costes de estos seguros recaen sobre el ganadero y sobre la administración, que debe pagar para disminuir el sobrecoste que implica la contratación de este seguro animal y que de otra forma el ganadero no podría sostener. Actualmente, se dan casos de abandono de cadáveres e incumplimientos de la legislación vigente en materia de control debido a los costes que suponen para algunos ganaderos, que no se pueden permitir perder la inversión realizada en el animal y pagar más por la destrucción correcta de este residuo agrario.

Dentro de los planes sobre residuos que han sido promovidos por la Unión Europea también, se alude a un tratamiento responsable de los residuos, tanto no peligrosos como peligrosos. La correcta gestión, con reutilización, reciclaje o

valorización se impone frente a la destrucción o inhumación en vertedero (aunque esta sea de forma controlada). Se debe reutilizar en la medida de lo posible todos los residuos generados en las diferentes categorías en las que se han dividido los residuos.

En la actualidad, la inmensa mayoría de los subproductos animales producidos, incluidos todos los materiales de riesgo, se manipulan conforme al Reglamento y se destinan a salidas autorizadas por el Reglamento (CE) 1774/2002, o la legislación vigente en cada Estado miembro.

A continuación se muestran las vías de gestión aplicadas a residuos animales y harinas cárnicas procedentes de estos residuos animales, en algunos de los países de la Unión Europea.

Tabla 2.2. Vías de gestión de los residuos animales y de las harinas cárnicas (DG SANCO).

Pais	Tranforma los residuos animales en harinas	Vías de gestión aplicadas
Alemania	Si	Incineración y combustión en cementeras
Austria	No	Incinera los residuos animales
Bélgica	Si	Depósito en vertedero de las harinas
República Checa	No	Incineración y co-incineración
Chipre	No	Incineración y co-incineración
Dinamarca	Si	Incineración
Eslovenia	No	Incineración y depósito en vertedero
España	Si	Incineración y depósito en vertedero
Estonia	Si	Incineración
Finlandia	Si	Co-incineración y depósito en vertedero
Francia	Si y No	Incineración
Holanda	Si	El 80% se usan en centrales de generación eléctrica y en 20% mediante combustión en cementeras
Irlanda	Si	Depósito en vertedero
Letonia	No	Incineración y depósito en vertedero
Luxemburgo	Si	Depósito en vertedero
Portugal	Si	Incineración y depósito en vertedero
Suecia	No	Incineración
Reino Unido	No	Incineración y co-incineración
	Si	Incineración, co-incineración y depósito en vertedero

Las políticas aplicadas por la unión europea, en materia de salud, medio ambiente y agricultura, van dirigidas a un desarrollo sostenible donde las actividades humanas sean consideradas tan importantes como el respeto por el medio ambiente.

En esta línea se está desarrollando la legislación europea relativa a la eliminación de cadáveres de animales y otros SANDACH como las harinas cárnicas. Las últimas modificaciones realizadas dentro del reglamento que regula esta actividad, procuran que la destrucción y valorización de las harinas sea de la manera menos perjudicial para el medio ambiente y consiguiendo aprovechar al máximo las posibilidades energéticas de las harinas.

En la Figura 2.3. se muestra una comparativa de la producción anual de harinas cárnicas en España y en otros países de la Unión Europea.

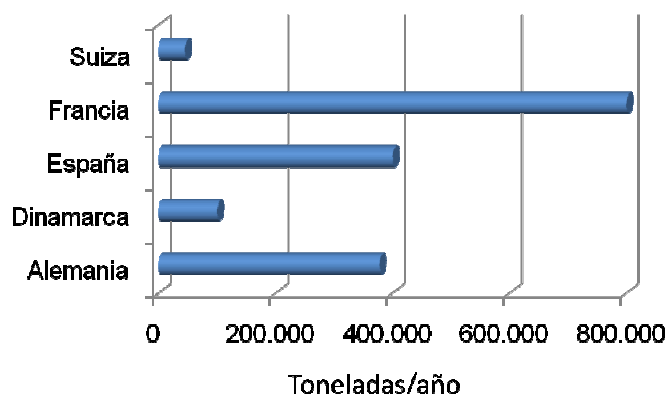


Figura 2.3. Producción de harinas en varios países de la Unión Europea. (Fuente: Conesa y cols., 2003 y Paisley y Hostrup-Pedersen, 2005).

2.1.2.2 Marco legal en España

Actualmente en España se producen al año aproximadamente 1,5 millones de toneladas de subproductos cárnicos, de ellos alrededor de 400.000 toneladas son harinas cárnicas. El Real Decreto 1429/2003, de 21 de noviembre, adopta las disposiciones de aplicación del Reglamento. El Decreto contempla en particular la asignación de competencias entre las distintas Administraciones específicas del ordenamiento jurídico español (Administración General del Estado, comunidades autónomas y entidades locales).

Los residuos no peligrosos pueden gestionarse mediante valorización energética o ser depositados en vertederos autorizados. Dada la actual legislación europea, se prefiere la valorización energética frente al depósito en vertederos.

El Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, propuso como opción para gestionar las harinas cárnicas, su incineración en los hornos de las cementeras y de las centrales térmicas. Sin embargo, este método no ha sido bien aceptado

socialmente dado que las harinas poseen en su composición cloro y diversos metales, que mediante incineración podrían producir dioxinas, furanos y emisión de metales con los gases de chimenea. Además, se pueden emitir óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de azufre. Este problema ha dado lugar a que más del 90% de la producción anual de harinas cárnicas sean trasladadas a vertederos.

Las actividades de valorización de todo tipo de residuos deben someterse a una autorización administrativa previa (Artículo 10, Directiva 75/442/CEE modificada por Directiva 91/156/CE). En este sentido, los estados miembros de la Unión Europea pueden dictar normas generales para cada actividad, fijando las cantidades y tipos de residuos que se van a valorizar y las condiciones en las que la actividad puede quedar dispensada de la autorización. Sin embargo, el artículo 3 del Real Decreto-Ley 4/2001, establece unas cantidades máximas de harinas de origen animal que pueden ser valorizadas, tal como se explica a continuación:

- *En hornos de fábricas de cemento o de productos cerámicos:* máximo 10% de la capacidad de producción individual de la planta. Es imprescindible que la calidad del producto no se vea afectada por la co-combustión de las harinas.

- *En centrales térmicas:* la energía procedente de las harinas no deberá ser mayor del 10% de la energía total generada en la central, si se usan residuos como combustible, o del 5% si se usan combustibles fósiles.

Si la valorización energética que se lleva a cabo en instalaciones existentes con licencia de actividad no supone una modificación sustancial (tal y como indica la Directiva 96/61/CE), ni una modificación de la incidencia ambiental (ruidos, olores, etc.), no es necesario una nueva licencia de actividad ni revisar la ya existente. Cada Comunidad Autónoma puede dictar normas adicionales de protección.

Según el Reglamento (CE) 1774/2002 no se exige más que una correcta gestión de los residuos. Los reales decretos y leyes españolas derivan la responsabilidad y métodos de gestión sobre el mismo reglamento europeo y desde la comisión SANDACH se propone la valorización energética mediante procesos termoquímicos.

2.1.2.3 Marco legal en Aragón

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.

Sin embargo, en Aragón existe una moratoria, aprobada por las Cortes de Aragón y publicada en el Boletín Oficial de las Cortes, del 2 de octubre de 2001, que dicta:

“Las cortes de Aragón insta al Gobierno de Aragón a adoptar una moratoria en la incineración de harinas cárnicas dentro de la comunidad autónoma de Aragón, hasta que no se elabore y apruebe un plan de eliminación de dichos residuos, en el que se contemple: que la eliminación de las harinas cárnicas se realice a través de mecanismos que no pongan en peligro ni la salud de las personas, ni el medio ambiente natural y medidas alternativas a la incineración, que permitan el aprovechamiento biológico de las harinas cárnicas.”

Por lo tanto, en base a dicha moratoria, la valorización energética de harinas cárnicas mediante incineración, está prohibida dentro del territorio aragonés.

En Aragón, la empresa Sociedad de Infraestructuras Rurales Aragonesas S.A. (SIRASA) realiza el servicio de recogida y transporte de cadáveres en las explotaciones ganaderas. Actualmente SIRASA recoge más de 50 millones de cadáveres de animales al año. Estos cadáveres son llevados a dos fábricas de transformación, GREFACSA y RESIDUOS ARAGÓN, y allí son transformados según el método de transformación nº 1 citado anteriormente. La recogida de los cadáveres de animales no es selectiva por especies, por lo que la totalidad de subproducto recogido deber ser tratada como categoría 1.

En el año 2007, la planta de GREFACSA en Balaguer recibió 14.021.377 de kg. de cadáveres de animales procedentes de explotaciones aragonesas, mientras que la

planta de RESIDUOS ARAGÓN en Muel recibió 35.943.960 kg. Hay que señalar que 683.486 kg. se destinaron a Muladares.

El coste para SIRASA de la destrucción y eliminación de estos cadáveres es de 0,16 euros/kg (IVA incluido) en el caso de GREFACSA y de 0,15 euros/kg (IVA incluido) en el caso de RESIDUOS ARAGÓN.

Aproximadamente un 22% de los kilogramos de cadáveres que entran en las fábricas de transformación se convierten en harinas. El resto se elimina en forma de agua, vapor, grasa, etc.

Actualmente, las harinas que se producen en la fábrica de GREFACSA en Balaguer son enviadas a cementeras situadas en la Comunidad Valenciana. Las harinas que se producen en RESIDUOS ARAGÓN son transportados hasta un vertedero autorizado. De las harinas cárnicas producidas en Aragón (11.000 ton/año), 3.000 toneladas se gestionan vía co-incineración y anualmente se vierten en torno a 8.000 toneladas de harinas (670.000 kg. al mes). El vertido tiene un coste de aproximadamente 38,25 €/tonelada de harina, que es asumido por la planta de destrucción, puesto que se licita conjuntamente la destrucción y eliminación de cadáveres. El coste anual del vertido (8.000 toneladas * 38,25 €/tonelada) es de 306.000 euros por lo que supone 0,0085 euros por kilogramo de cadáver recogido (5,3% del coste de destrucción y eliminación en RESIDUOS ARAGÓN).

Se puede concluir por tanto que mensualmente se está desaprovechando 670.000 de kilos de harinas, que tienen un poder calorífico de aproximadamente 19,6 MJ/Kg, energía que podría ser aprovechada en caso de las vías de gestión fueran otras.

Por todo ello, se debería buscar una solución sostenible a largo plazo para el residuo derivado de los SANDACH, las harinas cárnicas, que actualmente se están co-incinerando en altos hornos o enterrando en vertedero. Ambas opciones suponen 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.

2.2 Vías de gestión de harinas cárnicas

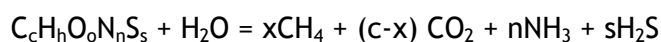
Desde enero de 2008 los países miembros de la Unión Europea pueden optar por nuevos métodos para la destrucción de los materiales resultantes de la transformación de los SANDACH, en especial los transformados por el método 1 según el Reglamento (CE) 1774/2002. Estas posibilidades son:

- Transformación en Biogás y eliminación de residuos de la digestión mediante, co-incineración o enterramiento (como en los puntos anteriores).
- Transformación en Biodiesel según el anexo IV del Reglamento (CE) 1774/2002 con posterior uso como combustible.
- Inhumación en vertedero según la Directiva 1999/31/CE.
- Procesos termoquímicos con arreglo a la Directiva 2000/76/CE.

El objetivo final es permitir salidas para los SANDACH que impliquen aprovechar energéticamente estos residuos, sin dejar de lado la protección del medio ambiente y la salud de la población.

2.2.1 Producción de biogás.

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en productos gaseosos o “biogás” (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , etc.), y en una mezcla de productos minerales (N, P, K, Ca, etc.) y compuestos de difícil degradación.



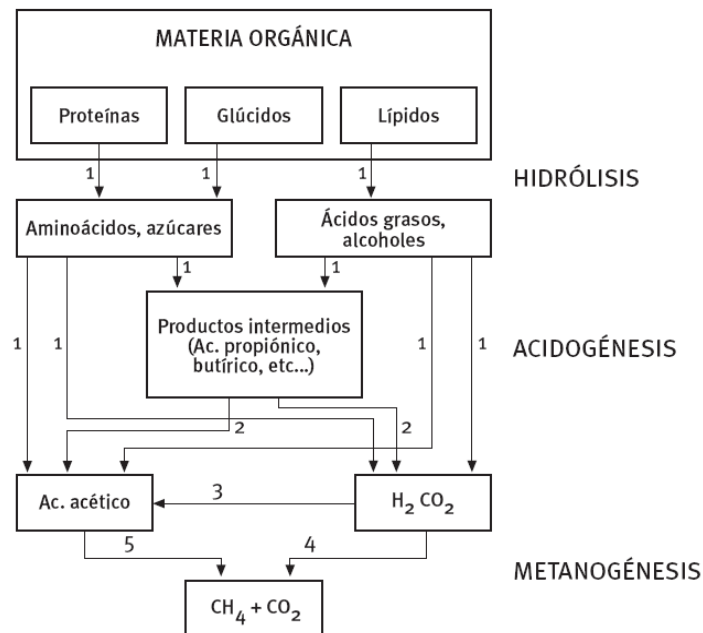


Figura 2.4. Fases de la fermentación anaerobia y poblaciones de microorganismos: 1) Bacterias hidrolíticas-acidogénicas; 2) Bacterias acetogénicas; 3) Bacterias homoacetogénicas; 4) Bacterias metanogénicas hidrogenófilas; 5) Bacterias metanogénicas acetoclásticas. (Fuente: SIRASA).

El biogás contiene un alto porcentaje en metano, CH₄ (entre 50-70%), por lo que es susceptible de un aprovechamiento energético mediante su combustión en motores, en turbinas o en calderas, bien sólo o mezclado con otro combustible.

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. La digestión anaerobia puede aplicarse, entre otros, a residuos ganaderos, agrícolas, así como a los residuos de las industrias de transformación de dichos productos. Entre los residuos se pueden citar purines, estiércol, residuos agrícolas o excedentes de cosechas, etc. Estos residuos se pueden tratar de forma independiente o conjunta, mediante lo que se da en llamar co-digestión.

La producción de biogás aumenta conforme disminuye la velocidad de carga orgánica, siendo el valor límite de este parámetro el potencial máximo del residuo para generar biogás. Este valor máximo depende de la composición de la materia orgánica y a mayor contenido, mayor producción de biogás. El valor máximo se encontraría alrededor de 900 m³ biogás/tonelada de sólido volátil. Si se considera un valor medio del potencial de producción de 400 m³ metano/tonelada de sólido volátil, con un biogás de un 65% de CH₄, este potencial representaría el 68% del

contenido energético del residuo. Las mejores combustibles serán aquellos que su contenido en sólidos volátiles sea elevado y gran cantidad de aceites en su composición. Las harinas deberían ser mezcladas con sus propias grasas en la digestión.

El principal beneficio derivado de la aplicación de la digestión anaerobia a las harinas cárnicas es la producción de energía renovable, siempre que el gas se aproveche energéticamente y sustituya a una fuente de energía fósil. Sin embargo, de la degradación de las harinas se obtendría una mezcla de gases, materia orgánica y agua principalmente. Según el Reglamento Europeo 1774/2002 los lodos que resultan de la digestión de las harinas de categoría 1 deben ser enterrados o incinerados siendo considerados material de categoría 1. Por lo tanto, el uso de harinas cárnicas para la generación de biogás no evita la posterior incineración de los subproductos derivados de esta vía de gestión.

El estudio de la producción de biogás a partir de las harinas cárnicas está siendo llevado a cabo por varias empresas y entidades. Los resultados aún no han sido aplicados directamente en una planta en España.

2.2.2 Producción de biodiesel

Hasta la fecha, no se tienen referencias sobre la producción de biodiesel a partir de harinas cárnicas.

2.2.3 Depósito en vertedero

El máximo inconveniente de esta técnica es que enterrar el material no destruye los agentes patógenos responsables de la enfermedad EEB, además el reglamento europeo que entró en vigor el 1 de mayo de 2003 obliga a dar un tratamiento previo al material a depositar por lo que el coste del tratamiento de estos residuos se incrementa.

Por otro lado, al tratarse de residuos orgánicos, su vertido sin tratamiento de estabilización previo puede plantear problemas serios de lixiviación y generación de gases. Para el caso de que este vertido se realice en instalaciones en las que

también se depositen otros residuos, puede suponer un alto riesgo de combustión espontánea, con la posible generación de incendios no controlables.

El contenido energético de estas harinas, ronda entre las 4.500 kcal/kg y las 5.000 kcal/kg. En España se pueden estar desaprovechando unos 40.000-45.000 MWh/anuales que se entierran en vertedero. Se está desperdiciando gran cantidad de energía (SIRASA). Además, la Directiva 1999/31/CE del Consejo relativa al vertido de residuos, transpuesta al Derecho Español por el RD 1481/2001, pretende reducir, hasta junio del 2016, la fracción de residuos municipales biodégradables destinados a vertedero a menos del 35% de la cantidad total en peso.

2.2.4 Incineración

Según la Directiva 2000/76/CE del parlamento Europeo y del consejo de 4 de Diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos (DOCE L332, de 28 de Diciembre de 2000), por Instalación de Incineración se entiende cualquier unidad técnica o equipo, fijo o móvil, dedicado al tratamiento térmico de residuos mediante las operaciones de valorización energética o eliminación, con o sin recuperación del calor.

A continuación, se citan los tipos de plantas en los que ha tenido lugar la combustión de harinas cárnicas:

- Plantas incineradoras

Las harinas cárnicas tienen un alto poder calorífico y son fácilmente inflamables. De hecho, una mezcla de residuos con harinas cárnicas puede incluso llegar a mejorar el funcionamiento de un incinerador. Si la cantidad de harinas no excede el 10-25% del total, el funcionamiento del incinerador puede mantenerse fácilmente en los límites de operación. Se han dado casos en los que la combustión es incluso más estable (Nottrodt y cols., 2001).

El alto poder calorífico de las harinas hace que una tonelada de harinas cárnicas sea equivalente a 1,5 toneladas de basura común. En una incineradora, la temperatura alcanzada en la zona principal de la incineración es de 800-1000 °C, siendo la exposición total de unos 30 o 45 minutos.

Sin embargo, uno de los inconvenientes que se ha encontrado al incinerar las harinas es que debido a que éstas tienen un alto nivel de fósforo, el punto de fusión de las cenizas disminuye, dando lugar a problemas de aglomeración. Existen estudios que afirman que con aditivos como la dolomita se puede prevenir este problema (Fryda y cols., 2006).

A su vez, la incineración de harinas cárnicas, pese a haber sido uno de los métodos que sugiere la administración, ha tenido una gran oposición por parte, fundamentalmente, de asociaciones sindicales y organizaciones ecologistas. El problema radica en los riesgos asociados a la quema de estos residuos, tanto por la emisión de contaminantes que puede producir, como por los riesgos que entraña la manipulación y la quema de este material para los operarios de las incineradoras, así como al temor de que a la incineración de harinas cárnicas siga la de otros desechos todavía más peligrosos, de origen urbano e industrial.

Los contaminantes procederían de la propia composición de las harinas cárnicas, por ejemplo, de la presencia de valores importantes de zinc (capaz de catalizar la generación de dioxinas), así como de hipoclorito de sodio y cloro (precursores en la generación de dioxinas). Aunque es posible que se generen dioxinas y furanos en los procesos de combustión de las harinas, no hay unanimidad en los mecanismos de generación, ni en las posibilidades de cerrarles el paso con seguridad pasiva (filtros, lavado de humos...).

No obstante, la combustión en lecho fluidizado, utilizado normalmente para la incineración de residuos, ha resultado ser un método interesante para el tratamiento térmico de las harinas cárnicas. Además, proporciona unas condiciones de mezcla muy buenas para asegurar la eficiencia de la combustión (Fryda y cols., 2006). Sin embargo, presenta el grave inconveniente, comentado anteriormente, de la aglomeración.

- Plantas incineradoras de residuos peligrosos

Debido a que en este tipo de plantas se tratan residuos con altos contenidos en contaminantes, los gases de salida son sometidos a tratamientos de purificación exhaustivos (Nottrodt y cols., 2001), por lo cual, añadir harinas cárnicas en la incineración no produce ningún efecto en la emisión de contaminantes. Sin embargo, la capacidad de incineración de harinas cárnicas en las plantas de

incineración de residuos peligrosos está restringida a causa del alto poder calorífico de las harinas.

- Plantas incineradoras de lodos de estaciones de depuración de aguas residuales

La conveniencia de utilizar este tipo de plantas para la incineración de harinas cárnicas se basa en que la consistencia de los lodos es similar a la de las harinas. Muchas de estas plantas utilizan hornos de lecho fluidizado. La combustión en lecho fluidizado hace posible calentar, incluso las cenizas de los combustibles, a temperaturas de al menos 850 °C. También se pueden utilizar hornos rotatorios, de fundición, ciclónicos, etc. (Oñate, 2001). El uso de harinas cárnicas, con alto contenido en nitrógeno, en este tipo de plantas puede provocar un incremento en los niveles de óxidos de nitrógeno, por lo que es necesario instalar adecuados sistemas de depuración de gases.

- Co-incineración en cementeras

Constituye la forma más común de incinerar las harinas cárnicas, aunque también es la alternativa más rechazada a nivel social. El cemento se fabrica a partir de una serie de materias primas que contienen calcio (generalmente caliza). La mezcla de estas materias (en este caso se incluyen las harinas cárnicas), se convierte en un polvo fino que es introducido en un horno, para quemar la parte orgánica a temperaturas de 800-850 °C. El residuo inorgánico de esta combustión se utiliza como materia prima para la producción del clinker (mineral aproximadamente granular y de tamaño menor a 30 mm) en el horno rotatorio, donde se alcanza una temperatura mínima de 1500 °C.

En tres cementeras ubicadas en la comunidad del País Vasco, se realizaron pruebas en las que se midieron los niveles de emisiones de partículas y compuestos químicos, tal como aparece en la tabla 2.3. Se observa que en todos los casos, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles superó el límite europeo marcado en la Directiva 2000/76/CE.

Tabla 2.3. Emisiones a la atmósfera medidas durante la incineración de harinas cárnicas en tres cementeras del País Vasco.

Parámetro	Unidad	Límite	Cementera	Cementera	Cementera
		Europeo 2000/76/CE	Arrigorriaga	Añorga	Lemona
Partículas	mg/m ³ N	30	53	17	30
Fosfatos	mg/m ³ N	sin límite	26		
Monóxido de carbono	mg/m ³ N	50 ¹	2541	3283	3681
Dióxido de azufre	mg/m ³ N	50	<13	51	<6
Dióxido de nitrógeno	mg/m ³ N	500-800	902	389	752
Compuestos orgánicos volátiles	mg/m ³ N	10	12	17,4	32
Cobre	µg/m ³ N	500 ²	31	<50	21
Cinc	µg/m ³ N	sin límite	81	81	78
Compuestos orgánicos clorados	µg/m ³ N	sin límite		180	

En negrita, datos que superan los valores límite de la Directiva 2000/76/CE.

¹Límite para incineradoras de residuos.

²Límite para la suma de las concentraciones de Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V. (Gobierno Vasco).

N: condiciones normales de presión y temperatura.

Las harinas cárnicas resultantes de la transformación de los subproductos animales no destinados al consumo humano mediante el método 1, tienen la siguiente composición:

Tabla 2.4. Composición de una muestra de harinas cárnicas.

Parámetro	Harinas
Azufre, %	0,8
Cloruros, %	0,5
Fósforo, %	1,2
Carbono, %	47,8
Hidrógeno, %	7,0
Nitrógeno, %	18,1
Cenizas, %	10,5
Volátiles, %	86,1
Grasa, %	22,1
Humedad, %	5,0
PCS, cal/g	5576
PCI, cal/g	5229

Análisis aportado por la empresa CEMEX (año 2008).

En la combustión directa de las harinas cárnicas, se pueden obtener una cantidad elevada de energía en una turbina de vapor. Según su poder calorífico inferior (4500 kcal/kg como valor medio, dada la heterogénea composición de las harinas), se podrían obtener aproximadamente 5,25 kWh/kg, por lo que actualmente se está perdiendo 41.000 MWh anuales aproximadamente.

Debido a que en la comunidad autónoma de Aragón, las harinas no pueden ser incineradas, la empresa SIRASA se puso en contacto con la empresa CEMEX y se interesó por las condiciones que deben cumplir las harinas para ser incineradas en una cementera tipo. Estas condiciones son las siguientes:

- Contenido de grasa: menor del 18%.
- Contenido en humedad: menor del 8%.
- Granulometría menor de 8 mm.

Como se puede observar, las harinas tienen un porcentaje de grasa superior a lo establecido por la cementera, por lo que deberá rebajarse, mediante la adición de algún material inerte, como es el caso de la sepiolita, lo que incrementará los costes de destrucción, así como el residuo sólido que se obtiene del horno clínker. Además, para poder incinerar las harinas en una de las plantas disponibles, las harinas se deberían transportar hasta las fábricas que CEMEX dispone en Castillejo (Toledo), Buñol (Valencia) y San Vicente (Alicante) donde actualmente se están eliminado harinas cárnicas procedentes de Cataluña, Castilla-La Mancha y Galicia.

El precio que hay que pagar a CEMEX por la retirada de las harinas es de 12 €/Ton. Este precio incluye el transporte hasta alguna de las fábricas mencionadas anteriormente. Las harinas suponen una disminución en el precio del combustible. Se pueden mezclar hasta un 10% junto con el combustible principal, que suele ser carbón.

Como se ha comentado anteriormente, las harinas cárnicas tienen su origen en un material muy heterogéneo. Los cadáveres de animales enteros se mezclan con residuos específicos de mataderos. En la comunidad autónoma de Aragón no existe una diferenciación de categorías por lo que todas las harinas producidas son de categoría 1, con lo que las harinas cambian su composición según la época del año. Aun así, el contenido energético de estas harinas, ronda entre las 4.500 kcal/kg y las 5.500 kcal/kg. Como se ha comentado en el apartado anterior, se pueden estar

desperdiciando unos 40.000 - 45.000 MWh/ anuales que se entierran en vertedero. Se está desperdiciando gran cantidad de energía, que las cementeras abogan por aprovechar en sus hornos clínker. Sin embargo, existe controversia en cuanto a la incineración de las harinas en cementeras, ya que se supone que no se consigue un verdadero rendimiento del residuo, sino que simplemente se destruye térmicamente. Diversas opiniones mantienen que es una eliminación de residuos, por lo que se estaría incumpliendo la Directiva comunitaria 2000/76/CE.

Para la industria cementera, la co-incineración es una oportunidad, económica y ambiental. Reduce la dependencia de los combustibles fósiles, especialmente del carbón, y permite reducir de manera importante el impacto ambiental de la actividad, principalmente por reducción de emisiones de CO₂. En términos generales, cada tonelada de cemento producida genera media tonelada de CO₂. Al usar residuos como combustible se reemplaza estas emisiones, pero se obtiene un beneficio al evitar nuevas emisiones que generaría este residuo en otras condiciones, ya sea por descomposición o quema no controlada en el lugar donde se inhuman.

Por otro lado, la co-combustión reduce el coste final del manejo de residuos, sin generar impactos adicionales, ya que las cenizas quedan incorporadas al producto final, el cemento. Por esta condición se pueden introducir materiales muy diversos para la alimentación de los hornos, como pueden ser disolventes, aceites usados, neumáticos, lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales o biomasa (ya sea de procedencia agrícola, silvícola o de industrias que trabajen con biomasa), todos ellos pueden convertirse en materia prima para la industria cementera.

Con respecto a la co-combustión de residuos considerados peligrosos, como compuestos orgánicos y PCB, el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente reconoce a los hornos cementeros como una opción segura para su destrucción, avalado por las altas temperaturas conseguidas, 3 segundos sobre 1.100 °C. Aunque no existe un consenso entre la comunidad científica sobre la temperatura y tiempo de residencia que los priones necesitan para ser destruidos, con temperaturas de 1.100 °C y tiempos de residencia de 3 segundos mínimo asegura la destrucción de cualquier patógeno que contengan las harinas.

No obstante y por las capacidades de este proceso, no todos los residuos pueden ser introducidos en un horno clínker, por diferentes razones, que casi

siempre coinciden con los límites de emisiones, la salud humana y la seguridad del horno por lo que no se puede utilizar para la co-combustión. El listado de elementos no permitidos incluye residuos electrónicos, baterías y pilas, residuos hospitalarios infecciosos y biológicamente activos, ácidos minerales y corrosivos, explosivos, residuos que contengan asbesto y residuos radiactivos entre otros.

En un alto horno de una cementera, las condiciones de trabajo en muchas ocasiones favorecen que se produzcan:

- Bajo nivel de exceso de oxígeno.
- Altos valores de monóxido de carbono.
- Inestabilidades periódicas de las condiciones de combustión con emisiones fugitivas y picos de monóxido de carbono.

La destrucción de la materia orgánica residual no solamente requiere altas temperaturas y tiempo de residencia grande sino de la disponibilidad del oxígeno adecuada, y la mezcla suficiente entre los compuestos orgánicos a destruir y el oxígeno.

Sin embargo, para el tema de los residuos, diversas fuentes han señalado que la co-combustión no es una solución total, sino un proceso tecnológico complementario dentro de un concepto integral para una gestión óptima de los residuos. Se puede llegar a considerar una manera de reducir el consumo de combustibles fósiles, o bien como una mera incineración de lo que no interesa.

Actualmente, uno de los desafíos del sector es avanzar hacia instalaciones donde se realice una mezcla y un pretratamiento de los residuos, de manera que se obtenga un material más homogéneo que pueda ser administrado según las necesidades del horno.

La co-incineración en horno cementero debe ser entendida pues como una forma de valorización secundaria frente a otras formas de gestión de residuos, que aprovechen en mayor medida la energía que contiene el residuo.

- Co-combustión en centrales eléctricas

Las harinas cárnicas tienen un diámetro de partícula apropiado para mezclarse con combustibles comunes e introducirse en una caldera. Además, la presencia de calcio en las harinas cárnicas presenta la ventaja de utilizarse en lugar de la tradicional caliza para reducir las emisiones de SOx. (García-Peña y Muñoz-Mozos, 2002) (Wei y cols., 2009).

No obstante, el uso de residuos como combustible complementario en las centrales eléctricas, se encuentra restringido por problemas de almacenamiento en la planta, por la necesidad de dar un tratamiento previo al material que permita alimentarlo al horno, por problemas de corrosión y ensuciamiento, por sus efectos en el proceso de purificación de los gases, y por último, por las emisiones adicionales que se producen, la depuración del gas y los residuos de la combustión.

La Directiva 1999/31/CE del Consejo relativa al vertido de residuos, transpuesta al Derecho Español por el RD 1481/2001, pretende reducir, hasta junio del 2016, la fracción de residuos municipales biodégradables destinados a vertedero a menos del 35% de la cantidad total en peso.

Ante esta situación y los inconvenientes presentados por los procesos anteriormente descritos, es necesario plantearse otras alternativas, que permitan la minimización o eliminación de las harinas cárnicas.

Teniendo en cuenta la composición de las mismas y su poder calorífico (Nottrodt y cols., 2001), es factible pensar en su valorización energética. Por ello, la mayoría de las alternativas que se han planteado para su eliminación o minimización se enfocan en un posible tratamiento termoquímico del material (combustión, pirólisis y gasificación). La combustión ha suscitado cierta polémica social y se ha demostrado que debido al alto contenido en nitrógeno, pueden producirse altos niveles de emisión de óxidos de nitrógeno, por lo que es necesario instalar adecuados sistemas de depuración de gases.

Teniendo en cuenta las ventajas e inconvenientes que los procesos descritos presentan en el tratamiento de las harinas cárnicas, el Grupo de Procesos

Termoquímicos planteó el aprovechamiento energético de este residuo mediante procesos de pirólisis y gasificación.

Previamente al desarrollo de esta tesis, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica detallada, a cerca de los estudios realizados sobre pirólisis y gasificación de harinas cárnicas. El estudio de dichos procesos con este material apenas está empezando a ser investigado. Sin embargo, desde hace varios años, distintos grupos de investigación han trabajado en el estudio de la combustión y la co-combustión de harinas. La presente tesis se ha apoyado puntualmente en algunos de estos trabajos. Por estos motivos, en la revisión bibliográfica, se incluye el estudio del arte sobre la combustión y la co-combustión de este material.

2.3 Estado del arte de la combustión, la pirólisis y la gasificación de harinas cárnicas

Ya que el objetivo principal de esta tesis es profundizar en los procesos termoquímicos de pirólisis y gasificación para el tratamiento de las harinas cárnicas, a continuación se muestra el estado del arte de estos dos procesos, además del estado del arte de la combustión de harinas, tal como se explica en el último párrafo del apartado anterior. Antes de ello, se muestra una recopilación de los distintos estudios llevados a cabo sobre la caracterización física y química de este material.

2.3.1 Propiedades físicas y caracterización química de las harinas cárnicas

Análisis sobre la composición química y propiedades físicas de las harinas cárnicas han sido llevados a cabo por varios autores antes de usar este residuo en procesos termoquímicos. Estos análisis son esenciales para entender el comportamiento de las harinas durante el desarrollo de procesos térmicos y puede ayudar a evitar las posibles dificultades que se encuentren a lo largo del procesado termoquímico del material.

En los trabajos analizados, las harinas cárnicas fueron recibidas como un material en polvo con diámetros de partícula comprendidos entre 5 μm y 3228 μm (Ayllón y cols., 2005; Conesa y cols., 2005; Chaala y Roy, 2003; Heikkinen y cols.,

2008; McDonnell y cols., 2001; Skodras y cols., 2007a; Soni y cols., 2009). En algunos estudios, las harinas se procesaron para conseguir pellets de tamaño de entre 5 y 20 mm con diámetros de entre 5 y 10 mm (Chaala y Roy, 2003; McDonnell y cols., 2001).

La Tabla 2.5 muestra los intervalos de los valores encontrados en los estudios revisados para los análisis elemental e inmediato realizados a las distintas muestras de harinas cárnicas. Además, se muestran los valores de grasa y proteína analizados por Piazza y García (2010). Los análisis muestran altos contenidos en cenizas, atribuidos a la presencia de fragmentos de hueso en las muestras de harinas cárnicas (Chaala y Roy, 2003) y un alto contenido en nitrógeno. Además, la amplitud de algunos de los intervalos, como por ejemplo el del contenido en nitrógeno, azufre y materia volátil, parece indicar una importante variabilidad en la composición de las harinas cárnicas, que influye de manera determinante en el tratamiento termoquímico de este residuo.

Tabla 2.5. Análisis elemental e inmediato, grasa, proteínas y poder calorífico de las muestras de harinas cárnicas usadas en distintos estudios. (Ayllón y cols., 2005 y 2006; Barbaty y cols., 2008; Beck y cols., 2004; Conesa y cols., 2003, 2005 y 2009; Chaala y Roy., 2003; Fedorowicz y cols., 2007; Heikkinen y cols., 2008; Lopes y cols., 2009; McDonnell y cols., 2010; Miller y cols., 2006; Piazza y García, 2010; Soni y cols., 2009).

C	% en peso	33,3-55,7
H ^a	% en peso	4,8-8,0
N	% en peso	0,4-10,4
S	% en peso	0,1-10,9
O ^b	% en peso	11,9-38,4
Cl ^c	% en peso	0,3-1,1
Humedad	% en peso	1,4-8,3
Cenizas	% en peso	10,4-34,4
Volátiles	% en peso	32,7-80,1
Carbono Fijo	% en peso	2,8-26,1
Grasa	% en peso	7,7-14,0
Proteína bruta	% en peso	48,7
Poder calorífico Superior	MJ/kg	14,2-37,7
Poder calorífico Inferior	MJ/kg	13,1-30,3

^aEl wt.% de hidrógeno, incluye el hidrógeno de la humedad

^bCalculado por diferencia

^cMedido por fluorescencia de rayos X

Cabe destacar el alto contenido en grasa de las harinas cárnicas. Este alto contenido puede ser la razón del comportamiento “poco fluido” que presentan las harinas, especialmente cuando la temperatura de trabajo está cercana al punto de fusión de las grasas indicado (García y cols., 2007). Otra característica a destacar de este material es su alto contenido en proteína bruta (en torno a un 48% en peso).

Tratando de aprovechar esta característica, (Piazza y García, 2010) estudiaron el uso de las harinas como material floculante.

Además de los análisis elemental e inmediato, el contenido en metales y otros elementos encontrados en trazas, han sido analizados por diferentes autores tal como muestra la Tabla 2.6.

La Tabla 2.6 muestra que la cantidad de metales pesados presentes en las harinas es relativamente pequeño comparado con otros materiales como el carbón (Gulyurtlu y cols., 2005).

Tabla 2.6. Contenido en metales y otros elementos traza (mg/kg) en las harinas cárnicas utilizadas en varios estudios. (Coutand y cols., 2008; Chaala y Roy, 2003; Gulyurtlu y cols., 2005; Skodras y cols., 2007).

Ca	P	Na	K	Mg	Fe	Zn	Mn	Cu	Cr
67207	31842	8716	6339	1599	560,5	87,1-940	35,2	< ld-270	< ld-136,2
Ti	Ni	Co	Pb	As	Se	Mo	Al	V	Cd
3,5-725,4	<ld-93,0	0,4-9,5	< ld -<19,3	< ld	< ld	< ld	< ld	206,1	< ld-0,3
Ba	Bi	Ce	Cs	Ga	La	Sr	Sc	Rb	Y
208,4	0,5	10,0	1,5	3,5	17,8	273,8	25,6	13,7	4,7

ld: límite de detección

En la Tabla 2.7 se muestra que más del 50% en peso del contenido total de las cenizas, son compuestos de calcio y fósforo. Esto es debido a que mayoritariamente, el contenido de los huesos presentes en las muestras de harinas cárnicas son carbonatos y fosfatos de calcio. Seneca (2008) analizó las cenizas de las harinas mediante la técnica XRD (difracción de Rayos X) y encontró que la única sustancia cristalina presente en las harinas es la Apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$).

Tabla 2.7. Intervalo del contenido en peso de metales en las cenizas de harinas cárnicas utilizadas en diversos estudios. (Beck y cols., 2004; Fryda y cols., 2006 y 2007; Lopes y cols., 2009; Skodras y cols., 2007).

	% en peso
Si como SiO_2	0,80-5,97
Ca como CaO	36,5-58,11
Fe como Fe_2O_3	0,11-0,7
Al como Al_2O_3	0,49-1,81
Na como Na_2O	0,78-9,0
K como K_2O	0,97-2,77
P como P_2O_5	35,65-37,30
Mg como MgO	1,24-2,22
Ti como TiO_2	0,11

Debido a su alta concentración en fosfatos de calcio, Coutand y cols. (2008) y Deydier y cols. (2005) propusieron el uso de estas cenizas como fuente de fosfatos para la industria y/o para inmovilizar los metales pesados. Mondini y cols. (2008) y Jeng y cols. (2004; 2006) estudiaron la aplicación de las harinas como fertilizante sólido y llegaron a la conclusión de que es una opción viable a tener en cuenta. Señalan que usando las harinas como fertilizante, debido a su composición química, éstas suministran la mayor parte de los nutrientes necesarios para la tierra además de estar al mismo tiempo reciclando un residuo.

En procesos térmicos, el calcio presente en las harinas cárnicas puede actuar como catalizador (Ayllón y cols., 2006) y puede incrementar el rendimiento en procesos de gasificación (Skodras y cols., 2007a) Sin embargo, se sabe que otros compuestos como el K, Cl y P en combinación con el Si y el S causan problemas de sinterización de cenizas y problemas de aglomeración dentro de los reactores (Fryda y cols., 2006; Gulyurtlu y cols., 2005).

Tabla 2.8. Concentración de PCDD y PCDF (pg/ g) en muestras de harinas cárnicas. (Eljarrat y cols., 2002).

2378-TCDD	0,2-0,4
12378-PeCDD	0,7-1,1
123478-HxCDD	1,1-2,5
123678-HxCDD	4,3-7,7
123789-HxCDD	1,2-1,4
1234678-HpCDD	33,6-214,6
OCDD	264,0-2398,7
2378-TCDF	1,4-3,1
12378PeCDF	0,3-0,5
23478-PeCDF	0,9-1,1
123478-HxCDF	1,0-2,6
123678-HxCDF	0,6-1,4
234678-HxCDF	0,6-1,8
123789-HxCDF	<0,1
1234678-HpCDF	5,8-30,1
1234789-HpCDF	0,5-2,7
OCDF	7,3-76,0
I-TEQ	2,7-8,5
WHO-TEQ	2,8-6,8
R	2,1-2,7

Siguiendo con la caracterización química de las harinas cárnicas, Eljarrat y cols. (2002) evaluaron la concentración de PCDDs (dibenzo-dioxinas policlorinadas) y PCDFs (dibenzo-furanos policlorinados) en muestras de varios tipos de harina. Antes de realizar los análisis, se llevó a cabo la extracción de la grasa y la purificación del extracto para evitar toda posible contaminación de las muestras. Tras ese

procedimiento, el contenido en PCDD/PCDF fue analizado mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.8.

Se encontró que el compuesto que contribuye en mayor medida a la toxicidad total de las muestras, es el compuesto 2,3,4,7,8-PeCDF. Eljarrat y cols. (2002) realizaron además una comparativa entre los resultados obtenidos tras los análisis realizados a las harinas cárnicas con los resultados obtenidos de los análisis de otras muestras como grasa animal, aceite de pescado y harina de pescado. Los resultados encontrados fueron que el contenido del compuesto 2,3,4,7,8-PeCDF (en pg/g) en las otras muestras fue: 0,2-0,4 en la muestra de grasa animal, 1,1-1,9 en el aceite de pescado y 0,8-6,9 en la harina de pescado. Las concentraciones de este compuesto en las muestras analizadas resultaron similares o incluso superiores a la concentración encontrada en las muestras de harinas cárnicas (0,9-1,1 pg/g).

A pesar de que la caracterización química de las harinas es fundamental, la caracterización física también es importante para prever y explicar su comportamiento en procesos térmicos. Para evaluar el comportamiento físico de las harinas, García y cols. (2007) estudiaron el índice Hausner de las harinas. Los resultados mostraron que el factor que más influye en el comportamiento de las harinas es su contenido en grasa. En este estudio se demostró que cuando el contenido en grasa de las harinas se redujo de 9,1 a 1,3% en peso, la clasificación del material en el rango Geldart cambió de “material que fluye con dificultad” (Grupo AC) a “material fácilmente fluidizable” (Geldart y cols., 1984; Geldart y Radtke 1986). Además, la temperatura tiene un importante efecto en el estado físico de la grasa y por lo tanto en el comportamiento de las harinas cárnicas. La grasa presente en las muestras de harinas está en estado sólido a temperatura ambiente, sin embargo a 55 °C pasa a estado líquido. Por ese motivo, se ha comprobado que la capacidad de fluir de las harinas es peor a altas que a bajas temperaturas (García y cols., 2007). Conocer el comportamiento de las harinas y de la grasa contenida en ellas, puede ayudar a entender el comportamiento del material dentro del reactor.

2.3.2 Estado del arte de la combustión de harinas cárnicas

La combustión y la co-combustión de harinas cárnicas con otros materiales, especialmente con carbón, ha sido estudiada por varios autores (McDonnell y cols.,

2001; Conesa y cols., 2003; Deydier y cols., 2003; Beck y cols., 2004; Conesa y cols., 2005; Deydier y cols., 2005; Gulyurtlu y cols., 2005; Paisley y Hostrup-Pedersen, 2005; Cummins y cols., 2006; Fryda y cols., 2006; Miller y cols., 2006; Deydier y cols., 2007; Essien-Etok y cols., 2007; Fryda y cols., 2007; Gulyurtlu y cols., 2007; Skodras y cols., 2007; Heikkinen y cols., 2008; Senneca y cols., 2008; Conesa y cols., 2009; Coutand y cols., 2009; Lopes y cols., 2009; McDonnell y cols., 2010). La mayoría de estos trabajos han sido llevados a cabo en termobalanza y/o en reactores de lecho fluidizado como a continuación se detalla.

Este apartado se estructura de la siguiente manera. En primer lugar se nombran a los autores que han publicado trabajos relacionados con el tema y más adelante se muestran y comparan los resultados obtenidos en dichos trabajos.

2.3.2.1 Estudios termogravimétricos

Para entender el comportamiento de las harinas cárnicas durante el proceso de combustión, se han llevado a cabo estudios preliminares en los que se ha estudiado la descomposición térmica de este material (Conesa y cols., 2003 y 2005; Deydier y cols., 2005; Essien-Etok y cols., 2007; Skodras y cols., 2007; Seneca, 2008; Conesa y cols., 2009).

Conesa y cols. (2003 y 2005) obtuvieron las curvas de descomposición térmica de las harinas, en procesos de combustión, a partir de estudios termogravimétricos. Estos experimentos fueron llevados a cabo en termobalanza con un caudal de aire sintético de 20 ml/min, bajo un rango de velocidades de calentamiento de 10, 20 y 30 K/min y en un rango de temperaturas de entre 80 y 800 °C. Senneca, (2008) llevó a cabo experimentos de combustión de *char* a temperaturas de entre 400 y 600 °C, con mezclas de oxígeno y nitrógeno como atmósfera. Los resultados obtenidos muestran el peculiar comportamiento de este material (alto rendimiento en su combustión a bajas temperaturas y baja reactividad a elevadas temperaturas). Senneca, (2008) atribuye este comportamiento al alto contenido en compuestos orgánicos presentes en las harinas.

A partir de estos estudios termogravimétricos, se han desarrollado modelos cinéticos y se han optimizado los valores de los parámetros cinéticos de estos modelos (Conesa y cols., 2003; Senneca, 2008). Aunque Senneca, (2008) ha explicado la descomposición térmica de las harinas mediante un único modelo,

Conesa y cols. (2003) describen tres fases diferenciadas entre sí en el proceso de descomposición de las harinas. En la primera fase, entre 30 y 200 °C se produce la deshidratación del material. Entre 200 y 450 °C se liberan los compuestos orgánicos más volátiles y se queman los gases generados. En la tercera fase se produce la degradación de la fracción ósea presente en las harinas y la completa descomposición de dicho material.

Además de la descomposición térmica de las harinas, otros autores (Conesa y cols., 2009) han estudiado la concentración de dioxinas y furanos presentes en las emisiones procedentes de la combustión de este material. Los resultados muestran que dichas concentraciones son similares a las encontradas en las emisiones procedentes de la combustión de otros materiales tales como fangos y aceites.

2.3.2.2 Co-combustión de harinas cárnicas en reactores de lecho fluidizado

Algunos autores han estudiado la combustión de harinas cárnicas. En estos trabajos la alimentación de harinas al lecho se llevó a cabo mediante tornillos sin fin. En la mayoría de los casos, se encontraron importantes aglomeraciones en los tornillos y problemas de adhesión del material al sistema de alimentación, debido a la alta concentración de grasa presente en las harinas (Fryda y cols., 2006; Miller y cols., 2006; Heikkinen y cols., 2008). Por estas razones, se ha estudiado la co-combustión de harinas cárnicas con otros materiales como carbón y con turba.

La co-combustión de harinas cárnicas ha sido ampliamente estudiada como medio para el aprovechamiento energético de este material. Dicha co-combustión se ha llevado a cabo principalmente con carbón, evaluando el efecto de la adición de harinas a los procesos de combustión de dicho material (McDonnell y cols., 2001; Beck y cols., 2004; Gulyurtlu y cols., 2005; Fryda y cols., 2006; Miller y cols., 2006; Fryda y cols., 2007; Heikkinen y cols., 2008; Senneca, 2008; McDonnell y cols., 2010). Estos estudios de co-combustión de carbón han sido llevados a cabo, mayoritariamente, en reactores de lecho fluidizado con alimentación continua de la mezcla sólida al lecho por medio de tornillos sin fin (Gulyurtlu y cols., 2005; Fryda y cols., 2006; Miller y cols., 2006; Fryda y cols., 2007; McDonnell y cols., 2010). Sin embargo, McDonnell y cols. (2001) han estudiado un sistema de alimentación alternativo a los tornillos sin fin, consistente en un sistema de inyección neumático.

Fryda y cols. (2006 y 2007) han estudiado la co-combustión de harinas con carbón y desechos de aceituna en un reactor fluidizado con lecho de arena (SiO_2). Los estudios realizados se llevaron a cabo a temperaturas de entre 850 y 890 °C, relaciones estequiométricas de entre 1,3 y 1,78 y diferentes mezclas de los tres sólidos (10% en peso de harinas con 90% de carbón, 20% harinas con 80% de carbón, 20% harinas con 80% de residuo de aceituna y 40% de harinas con 60% de residuo de aceitunas). Bajo estas condiciones de operación, se han estudiado la composición del gas (CO , SO_2 , NO_x y N_2O) y las posibles aglomeraciones en el sistema de alimentación y en el lecho. Se observó además que la eficiencia alcanzada en la combustión fue de 0,99 cuando se procesó la mezcla de 20% de harinas con 80% de carbón, mientras que fue de 0,86 cuando se llevó a cabo la co-combustión de la mezcla 20% de harinas con 80% de residuo de aceituna.

Senneca (2008) analizó la composición del *char* y las cenizas obtenidas de la co-combustión de una mezcla de un 6% en peso de harinas cárnicas con 94% de carbón.

Gulyurtlu y cols. (2005) estudió la co-combustión de mezclas de harinas con carbón a una temperatura de 700 °C, utilizando un lecho de arena de sílice. En este estudio se evaluaron la composición de las emisiones gaseosas y de las cenizas recogidas tanto en los ciclones como en el lecho. Además, para evaluar si estas cenizas son susceptibles de ser depositadas en vertederos autorizados, se llevaron a cabo estudios de actividad biológica, ecotoxicidad y concentración de metales pesados.

Miller y cols. (2006) trabajaron con un reactor de lecho fluidizado circulante con arena como lecho inicial y temperaturas de entre 870 y 927 °C, con aire como agente fluidizante (1,8 m/s). En este estudio, la alimentación de las mezclas sólidas se llevó a cabo a distintas alturas, de esta manera se evaluó la influencia de la altura a la que se alimentó la mezcla sobre las emisiones de CO.

McDonnell y cols. (2001 y 2010) trabajaron con mezclas de entre 15 y 35% en peso de harinas con carbón y con 100% en peso de harinas cárnicas. El material a procesar se alimentó en forma de pelets. En estos trabajos se estudió la composición del gas producido (CO , SO_2 , NO_x , N_2O y COVs) así como las tendencias a la aglomeración evaluadas en función de la mezcla sólida alimentada.

En general, el objetivo principal de estos trabajos fue evaluar si la adición de distintas cantidades de harinas cárnicas en los procesos de combustión de carbón, tienen un efecto significativo sobre la composición del gas, de las cenizas y las aglomeraciones del lecho, con el objetivo de evaluar la co-combustión como una alternativa al depósito de este material en vertederos autorizados.

A continuación se muestran los resultados y conclusiones obtenidos en los trabajos citados.

Emisiones

Concentración de CO: Los resultados obtenidos por varios autores muestran que las emisiones de CO aumentan cuando se trabaja a elevadas velocidades de fluidización debido a que se reduce el tiempo de residencia (Fryda y cols., 2006 y 2007) y se incrementan con el porcentaje de harinas presentes en el sólido a procesar (Gulyurtlu y cols., 2005; Fryda y cols., 2006y 2007; McDonnell y cols., 2010). Se atribuye este hecho a la alta concentración de volátiles presentes en este material, que producen una alta concentración de hidrocarburos en el proceso de combustión de las harinas. La alta concentración de hidrocarburos dificulta la oxidación de CO a CO₂ que debería tener lugar en otras condiciones.

El punto de alimentación del material y la temperatura del proceso de combustión también afectan a las emisiones de CO. Cuando el material es introducido dentro del lecho, la concentración de CO en el gas es menos que si el material se alimenta encima del lecho (en este caso, la concentración de CO es hasta un 22% mayor). Por otro lado, la concentración de CO aumenta cuando se trabaja a temperaturas reducidas.

Miller y cols. (2006) estudiaron la influencia de recircular el gas producido sobre la concentración de CO emitido. Este estudio se realizó mediante un análisis de varianza ANOVA. Los resultados muestran que la recirculación del gas al lecho influye de manera significativa en la concentración de CO. Dicha concentración se redujo en un 59,3% cuando el gas producido en la co-combustión de harinas con carbón fue recirculado al lecho.

Concentración de SO₂: Según algunos autores, las emisiones de SO₂ deberían reducirse al sustituir parte del carbón por harinas cárnicas en los procesos de

combustión, debido a que el contenido en azufre de las harinas es menor que el del carbón (Gulyurtlu y cols., 2005; Fryda y cols., 2006; Miller y cols., 2006; Fryda y cols., 2007; McDonnell y cols., 2010). Además de eso, las emisiones de SO_2 también dependen de la concentración de CaO en las cenizas, el cual actúa como agente desulfurante. A pesar de todo esto, no se puede confirmar que la adición de harinas a los procesos de combustión de carbón provoque ningún efecto significativo (Gulyurtly y cols., 2005; Fryda y cols., 2006). Fryda y cols. (2006) describen dos razones por las cuales el efecto desulfurante de las cenizas de las harinas cárnicas podría estar dificultado. En primer lugar, el material resultante de la combustión de las harinas podría estar acumulándose en la parte inferior del lecho y, de esta manera, ser prácticamente inactivo. Por otro lado, el Ca presente en las harinas, se encuentra en forma de fosfato en las cenizas. El fosfato es una forma estable bajo condiciones de combustión y, por lo tanto, no es químicamente activa como agente desulfurante. Por último, Fryda y cols. (2006) también observaron que el efecto desulfurante de un material puede reducirse con el incremento de la concentración de volátiles, siendo esto último lo que ocurre cuando se adicionan las harinas cárnicas.

Concentración de NO_x - N_2O : El contenido en nitrógeno de las harinas es más alto que el contenido en nitrógeno en el carbón. Debido a esto, introducir pequeñas cantidades de harinas cárnicas puede producir un aumento en la concentración de NO_x y N_2O del gas producido (Gulyurtlu y cols., 2005; Fryda y cols., 2006 y 2007). Además, al introducir pequeñas cantidades de harinas, la concentración de volátiles del sólido no aumenta lo suficiente como para activar el mecanismo de destrucción de NO_x (Fryda y cols., 2006). Sin embargo, Gulyurtlu y cols. (2005) encontraron que las emisiones de NO_x se reducían de manera importante cuando más de un 20% del carbón era sustituido por harinas cárnicas y la combustión tenía lugar a temperaturas superiores a los 1000 °C. Una parte significativa del nitrógeno contenido en el material de partida se transformó en NH_3 y reaccionó con el NO_x reduciendo este a N_2 mediante el mecanismo descrito por Gulyurtlu y cols. (2005).

Las emisiones de NO_x y N_2O se pueden reducir debido al efecto catalítico del CaO presente en el *char* y las cenizas de las harinas cárnicas (Fryda y cols., 2006 y 2007). Además, las emisiones de N_2O son sensibles a la temperatura, disminuyendo dichas emisiones conforme aumenta la temperatura de operación del proceso.

Concentración de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs): La concentración de VOCs en el gas es más alta cuanto mayor es la concentración de harinas cárnicas en la mezcla con carbón según los resultados descritos por McDonnell y cols. (2010). Sin embargo, aunque la presencia de harinas incrementó las emisiones de COVs, los niveles de COVs encontrados en todos los experimentos realizados (incluso en la combustión de harinas cárnicas sin carbón) no alcanzaron el límite permitido por la unión Europea (20 mg/m³).

Concentración de Dioxinas y Furanos: Las emisiones de dioxinas y furanos en los procesos de combustión y co-combustión de harinas han sido evaluadas por Cummins y cols. (2006), Gulyurtlu y cols. (2007), Conesa y cols. (2009), Lopes y cols. (2009) y McDonnell y cols. (2010).

De los resultados obtenidos en su trabajo, Gulyurtlu y cols. (2007) concluyeron que, la cantidad de dioxinas y furanos producidas en procesos de combustión en los que parte del carbón ha sido sustituido por harinas cárnicas debería ser mayor. Este incremento en las emisiones estaría relacionado con la cantidad de cloro presente en el lecho, que aumenta con la presencia de harinas cárnicas (McDonnell y cols., 2010).

Lopes y cols. (2009) cuantificaron el aumento en la concentración de dioxinas y furanos emitidos cuando las harinas cárnicas formaban parte de la mezcla sólida procesada. Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de dioxinas y furanos variaba en un rango de entre 1,1 ng-I-TEQ cuando el sólido era carbón, hasta 548,6 ng-I-TEQ cuando el sólido procesado eran harinas cárnicas.

A excepción del estudio realizado por Lopes, las emisiones de dioxinas y furanos producidas en los estudios realizados hasta la fecha no superan los límites legales establecidos.

Composición de las cenizas

Las cenizas procedentes de la combustión de harinas cárnicas, han sido caracterizadas con la intención de estudiar sus posibles usos. Hasta el momento se han evaluado sus posibles usos como fertilizante sólido y como material de retención de algunos contaminantes presentes en disoluciones acuosas. Los análisis realizados a las cenizas muestran un alto contenido en fósforo (principalmente en

las cenizas recogidas en ciclones) (McDonnell y cols., 2010). En general, al aumentar el porcentaje de harinas presentes en las mezclas con carbón, se encontró un aumento en la concentración de As, P y Ni de dichas cenizas (McDonnell y cols., 2010).

Gulyurtlu y cols. (2005) analizaron la composición química, la ecotoxicidad y la concentración de proteínas en las cenizas recogidas tanto en el lecho como en los ciclones. Se observó que la cantidad de cenizas recogidas en el lecho se incrementó con el porcentaje de harinas presentes en las mezclas con carbón al mismo tiempo que, el diámetro de las partículas de las cenizas recogidas en los ciclones disminuía (Gulyurtlu y cols., 2005). También se observó que la composición elemental de las cenizas se vio afectada por la cantidad de cenizas presentes en las mezclas sólidas. El contenido en carbón de las cenizas disminuyó, mientras que la concentración de fósforo y azufre aumentó con la concentración de harinas en las mezclas con carbón (Gulyurtlu y cols., 2005). Además, Gulyurtlu y cols. 2005 encontraron que la concentración de cloro en las cenizas aumentaba con la presencia de harinas en la mezcla, aunque incluso en las cenizas obtenidas de la combustión de sólo harinas cárnicas la concentración de Cl estaba dentro de los límites permitidos para catalogar las cenizas como residuo no peligroso.

Otro posible uso de las cenizas procedentes de la combustión de harinas cárnicas es su uso como material para la retención de compuestos contaminantes de disoluciones acuosas (Deydier y cols., 2003 y 2007; Coutand y cols., 2009). Deydier y cols. (2003 y 2007) analizaron la capacidad de las cenizas de las harinas para disminuir la cantidad de plomo presente en algunos efluentes acuosos. Los resultados obtenidos muestran que las cenizas procedentes de la combustión de harinas pueden sustituir a algunos materiales sintéticos utilizados actualmente para dichos usos como la Apatita. Además, Coutand y cols. (2009) demostraron la eficiencia de las cenizas de harinas cárnicas para retener y eliminar el cadmio presente en disoluciones acuosas.

Paisley y cols. (2005) desarrollaron modelos de simulación para estimar el grado de contaminación (en caso de haberla) por EEB de las cenizas procedentes de la combustión de harina cárnica. Los resultados mostraron que el riesgo de utilizar estas cenizas como fertilizantes o fuente de fosfatos es insignificante debido a que la posibilidad de que estén infectadas por la EEB es remota.

Por lo tanto, de los estudios realizados se puede concluir que las cenizas procedentes de la combustión de harinas cárnicas pueden ser depositadas en vertederos autorizados de una manera segura. Además, teniendo en cuenta su alto contenido en fósforo pueden ser utilizadas como fertilizantes sólidos y/o para eliminar algunos contaminantes presentes en efluentes líquidos (Deydier y cols., 2007; Coutand y cols., 2008).

Aglomeraciones

Los problemas de aglomeraciones descritos en la combustión y co-combustión de harinas cárnicas han sido atribuidos al alto contenido en grasa presente en este material (Gulyurtly y cols., 2005; Fryda y cols., 2006; Miller y cols., 2006; Fryda y cols., 2007). A temperaturas superiores a 55 °C, la grasa actúa como un material pegajoso propiciando las aglomeraciones.

Gulyurtly y cols. (2005) describen importantes aglomeraciones dentro del lecho cuando las temperaturas de combustión superan los 820 °C. Dichas aglomeraciones provocan que el lecho pierda la fluidización y pase a ser un lecho compactado.

Miller y cols. (2006) encontraron serias dificultades en la alimentación de las harinas a un lecho de arena. Estas dificultades fueron solucionadas alimentando las harinas encima del lecho de arena.

Fryda y cols. (2006 y 2007) describen las aglomeraciones encontradas en la co-combustión con carbón como conglomerados de partículas de hueso y arena con diámetro de entre 1 y 50 µm. Sin embargo, aunque la pérdida de la fluidización del lecho debería tener lugar cuando se añaden harinas cárnicas a los procesos de combustión de carbón, el Al y el Ca contenido en las cenizas puede evitar las aglomeraciones. Según Fryda y cols. (2006 y 2007), dichos compuestos evitarían la formación de silicatos alcalinos que tienen bajas temperaturas de fusión. Aunque en las mezclas de carbón y harinas, las aglomeraciones severas del lecho pueden ser evitadas de esta manera, se han observado aglomeraciones que provocan la pérdida completa de la fluidización del lecho cuando se ha trabajado en la co-combustión de mezclas de harinas cárnicas con desechos de aceituna (Fryda y cols., 2006). A elevadas temperaturas, el Si presente en el sólido puede favorecer la formación de

eutécticos de Si y alcalinos, formando una fase líquida con propiedades adhesivas y altamente viscosa (Fryda y cols., 2006).

Además del estudio de las distintas variables descritas, emisiones, caracterización de las cenizas, algunos autores han analizado el efecto de algunos factores sobre estas variables, facilitando así el conocimiento del comportamiento de este material y sus cenizas.

2.3.3 Estado del arte de la pirólisis de harinas cárnicas

La pirólisis de biomasa puede definirse como la descomposición térmica de una matriz orgánica en ausencia de oxígeno u otros gases reactivos. Se puede considerar que la pirólisis comienza en torno a los 250 °C, llegando a ser prácticamente completa en torno a los 500 °C, aunque esto está en función del tiempo de residencia del residuo en el reactor y del tipo de residuo.

En la pirólisis de biomasa se producen gases de poder calorífico medio, alquitranes (tar) de alto poder calorífico y un residuo carbonoso (*char*) que es la materia prima del proceso de gasificación (Yaman, 2004). Estos tres productos poseen distintas aplicaciones. El gas, compuesto principalmente de CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros, se podría utilizar como combustible (Bridgwater y Peacocke, 2000; Jacobson y cols., 2008). El *char* puede ser usado para la producción de carbón activo (Ioannidou y Zabaniotou, 2007) o bien, debido a su poder calorífico medio o bajo, puede usarse como combustible (Bridgwater y Peacocke, 2000; Jacobson y cols., 2008). El líquido, que es el producto principal de los procesos de pirólisis, está compuesto por agua y por una mezcla de distintos productos como pueden ser: cetonas, ácido acético, compuestos aromáticos, y otras fracciones más pesadas. Este líquido puede ser utilizado como combustible en calderas, motores y turbinas (Fonts, 2010) o puede ser usado como materia prima para la obtención de productos químicos, tales como fertilizantes y resinas (Czernik y Bridgwater, 2004; Chiaramonti y cols., 2007).

A continuación se muestra el estado del arte de la pirólisis de harinas cárnicas. Este apartado se ha estructurado atendiendo al tipo de reactor en el que ha tenido lugar la pirólisis y, especificando los estudios realizados a los productos obtenidos, dentro de cada uno de los subapartados.

2.3.3.1 Estudios termogravimétricos y modelos cinéticos

Con la intención de caracterizar el comportamiento de las harinas cárnicas en procesos de pirólisis, algunos autores han estudiado la descomposición térmica de las harinas mediante análisis termogravimétricos en atmósfera de nitrógeno (Ayllón y cols., 2005; Conesa y cols., 2003 y 2005; Chaala y Roy, 2003; Skodaras y cols., 2007a y 2007b). En las curvas obtenidas de los análisis termogravimétricos llevados a cabo por Chaala y Roy. (2003), Ayllón y cols., (2005), Conesa y cols., (2005) y Skodras y cols., (2007a y 2007b), se distinguen varias zonas correspondientes a: la deshidratación de las harinas (aproximadamente a 150 °C), pérdida de peso atribuida a la evaporación de compuestos de bajo peso molecular (entre 150 y 225 °C), a la destrucción de compuestos intermedios en reacciones de degradación (entre 200 y 400 °C), a la degradación de los compuestos óseos (entre 360 y 500 °C) y finalmente la descomposición de los materiales restantes (entre 600 y 900 °C).

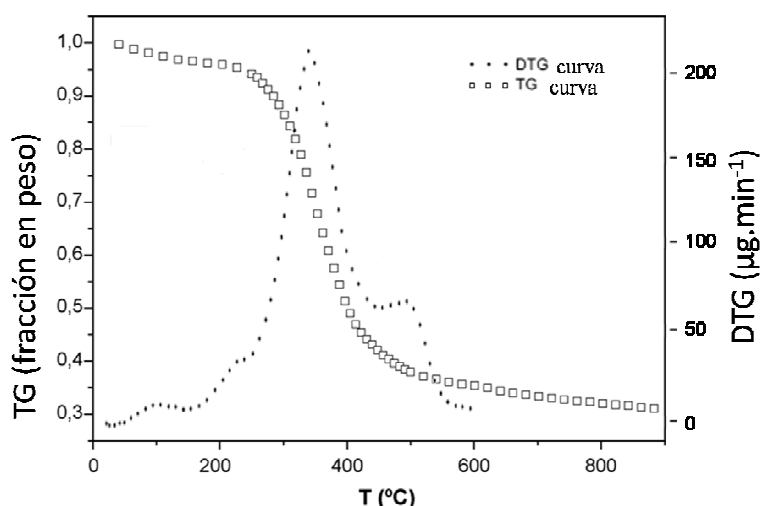


Figura 2.5. Curvas TG y DTG de la descomposición térmica de las harinas cárnicas.

Skodras y cols. (2007b) comparó las curvas de descomposición encontradas durante la pirólisis de harinas cárnicas con las curvas encontradas en la pirólisis de varias mezclas de carbón con harinas (mezclas de 10, 20, 30 y 50% en peso de harinas). Los resultados mostraron que durante el proceso de pirólisis de las mezclas de carbón con harinas, importantes interacciones habían tenido lugar. Un incremento en el porcentaje de harinas en la mezcla causó un incremento en la pérdida de peso (%/min) en el rango de temperaturas entre 200 y 450 °C, lo que refleja un aumento de la reactividad del material. Senneca, 2008 comparó las curvas obtenidas de la pirólisis de harinas bajo condiciones de atmósfera inerte (100

% N₂ o He) y bajo condiciones de atmósfera oxidativa (7, 10 y 21% O₂ en He). Se observó que un marcado escalón a temperaturas por encima de 550 °C cuando se trabajó bajo atmósfera oxidativa, que refleja una mayor pérdida de peso.

Por medio de los estudios de descomposición térmica de las harinas cárnicas, Ayllón y cols. (2005), Conesa y cols. (2003), Senneca (2008) y Skodras y cols. (2007a) han desarrollado modelos cinéticos para el proceso de pirólisis de harinas. Los experimentos de pirólisis fueron desarrollados a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 100 a 800 °C en el caso de Conesa y cols. (2003); Senneca (2008) y 300 a 1000 °C en el caso de Ayllón y cols. (2005); Skodras y cols. (2007a). Los rangos de calentamiento fueron los siguientes: entre 5 y 20 °C/min (Ayllón y cols., 2005; Senneca, 2008) y entre 5 y 100 °C/min (Skodras y cols., 2007a) trabajando con unos diámetros de partícula de entre 150µm y 350µm en todos los casos.

Los resultados obtenidos de la pirólisis de harinas llevada a cabo con un gas inerte (N₂) mostraron un modelo de reacción de primer orden, el cual considera la descomposición de dos, tres (Conesa y cols., 2003; Senneca, 2008) y cuatro (Ayllón y cols., 2005; Skodras y cols., 2007a) fracciones simultáneamente. Ayllón y cols. (2005) analizaron varios modelos, pero los resultados obtenidos mostraron que el modelo con el que mejor correlación se obtenía era con el de cuatro fracciones descomponiéndose simultáneamente.

En general, los modelos y parámetros cinéticos descritos por los autores estudiados (Ayllón y cols., 2005; Conesa y cols., 2003; Senneca, 2008; Skodras y cols., 2007a) son similares, especialmente los encontrados por Ayllón y cols. (2005) y Conesa y cols. (2003) y es posible que las ligeras diferencias encontradas entre los parámetros cinéticos propuestos por estos autores sea debido a la diferencia en la composición química de las muestras de harinas cárnicas utilizadas en ambos trabajos.

2.3.3.2 Pirólisis de harinas cárnicas en reactores de lecho fijo

Hasta la fecha los estudios sobre la pirólisis de harinas cárnicas han sido desarrollados en reactores con alimentación discontinua casi exclusivamente por dos grupos de trabajo, Ayllón y cols. (2006) y Chaala y cols. (2003). Ambos grupos de trabajo estudiaron la pirólisis de harinas en reactores de lecho fijo. Chaala y

cols. (2003) estudió la pirólisis de harinas bajo condiciones de vacío a 500 °C y con una velocidad de calentamiento del horno que suministra energía al reactor de 15 °C/min. Realizó un experimento en el que alimentó 516,5 g de harinas cárnicas pelletizadas. Ayllón y cols. (2006) estudió la pirólisis bajo condiciones de presión atmosférica, a temperaturas de entre 300 y 1000 °C y con una velocidad de calentamiento de entre 2 y 14 °C/min. Las harinas pelletizadas fueron un total de 30 g, en polvo y con un tamaño de partícula medio de menos de 3 mm.

En ambos trabajos (Ayllón y cols., 2006; Chaala y cols., 2003), los productos obtenidos de la pirólisis de harinas (sólido, líquido y gas) fueron recogidos por separado para su posterior análisis. El líquido de pirólisis se recogió en trampas de condensación conectadas en serie tras el reactor de lecho fijo. La composición del gas producido fue analizada en un GC-MS en el caso de Chaala y cols. (2003) y en un GC-TCD en el caso de Ayllón y cols. (2006).

Ayllón y cols. (2006) analizaron además la influencia de la temperatura de pirólisis y la velocidad de calentamiento en el rendimiento a productos. Estudiaron también el efecto de estos factores sobre la composición del gas obtenido, de la fracción líquida y de la fracción sólida, el poder calorífico del gas y sobre la superficie específica del *char* obtenido en los experimentos.

Este último trabajo (Ayllón y cols., 2006) es el único trabajo sobre la pirólisis de harinas cárnicas en el que se estudia la influencia de varios factores sobre importantes variables del proceso de pirólisis.

Rendimiento a productos del proceso de pirólisis de harinas cárnicas

El rendimiento a productos (expresados en % en peso) descrito por Chaala y cols. (2003) tras la pirólisis a vacío a 500 °C son: 37,1% de líquido de pirólisis, 39,1% de residuo sólido, 11,6% de fase acuosa y un 9,4% de gas.

Ayllón y cols. (2006) analizó el efecto de la temperatura a la que se llevó a cabo la pirólisis sobre el rendimiento a productos. Los productos mayoritarios obtenidos bajo todas las condiciones estudiadas fueron el líquido de pirólisis y el residuo sólido. Los resultados descritos muestran que el rendimiento a gas aumenta con la temperatura hasta alcanzar aproximadamente un 20% en peso a 900 °C. Se observó que el residuo sólido disminuye con la temperatura (desde 48% alcanzado a

300 °C hasta un 30% a los 900 °C), mientras que el rendimiento a líquido de pirólisis aumenta mientras la temperatura aumenta hasta los 450 °C (desde 45% a 300 °C hasta 55% a 450 °C), tras lo cual el valor del rendimiento a líquido permanece prácticamente constante. A pesar de que el efecto de la velocidad de calentamiento del reactor también fue analizado en ese estudio, los resultados muestran que la temperatura tuvo un efecto más importante que la velocidad de calentamiento.

La Figura 2.6 muestra una comparación entre la distribución de productos obtenida en los procesos de pirólisis en lecho fijo desarrollados por Chaala y cols. (2003) y Ayllón y cols. (2006). Los datos corresponden a los resultados obtenidos en la pirólisis a 500 °C y unas velocidades de calentamiento de calentamiento de 8 °C/min en el caso de Ayllón y cols. (2006). Se observa que los rendimientos a productos obtenidos por ambos grupos de trabajo son similares.

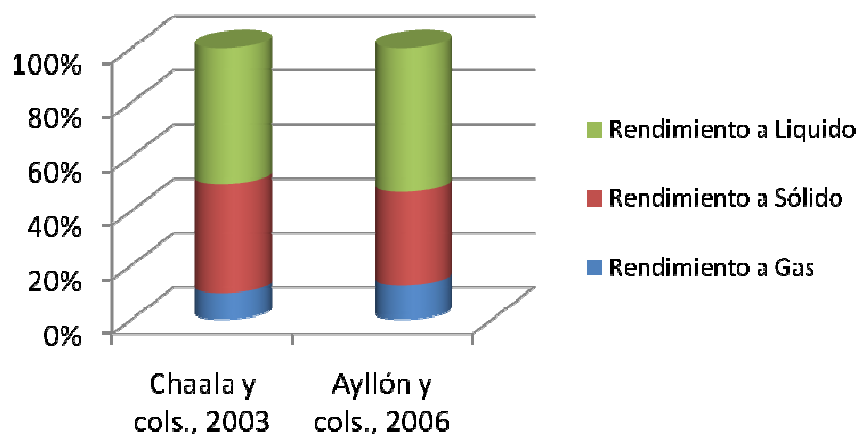


Figura 2.6. Distribución de productos en pirólisis de harinas cárnicas en lecho fijo (Chaala y cols., 2003 y Ayllón y cols., 2006).

Análisis de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas

Los principales resultados sobre la caracterización de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fijo se resumen a continuación:

Líquido de pirólisis: es el principal producto obtenido en los experimentos de pirólisis. Ayllón y cols. (2006) observaron que aproximadamente el 30% en peso del líquido total se obtuvo en un rango de temperaturas de entre 250 y 300 °C y más del 50% en peso de ese líquido se obtuvo a temperaturas por debajo de 300 °C. Describen el líquido de pirólisis como un líquido oscuro, con un olor profundo y

desagradable y una alta viscosidad (609 cS medida a 50 °C). Este líquido tiene un contenido en agua de alrededor de 3,4% en peso y su pH es de 6,9. Aunque su contenido en nitrógeno es alto (14% en peso), su alto poder calorífico (34,2 MJ/kg) y su bajo contenido en carbono (4,5%) sugieren que este líquido podría ser usado como un combustible alternativo en calderas o turbinas de gas (Ayllón y cols., 2006; Chaala y cols., 2003).

La composición del líquido de pirólisis ha sido analizada por medio de GC-MS (Ayllón y cols., 2006; Chaala y cols., 2003) y por medio de GC-FID (Ayllón y cols., 2006). Los compuestos más abundantes encontrados en los líquidos producidos a cualquiera de las temperaturas estudiadas fueron los compuestos alifáticos nitrogenados (Ayllón y cols., 2006). Además, Ayllón y cols. (2006) estudiaron el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la composición del líquido obtenido. No se observó ningún efecto.

Producto sólido: el residuo sólido obtenido del proceso de pirólisis de harinas, se describe como un sólido carbonoso frágil, que se rompe con facilidad (Ayllón y cols., 2006). Las cenizas contenidas en este residuo sólido contienen algunos metales que pueden ser usados como catalizadores en procesos de gasificación. Por ese motivo, se analizó la composición del *char* y la evolución de la cantidad de cenizas presentes en los distintos *chares* producidos. Los resultados mostraron que la cantidad de cenizas aumentaron desde 47,3% en peso (dato obtenido en experimentos a 300 °C) hasta un 55,9% en peso (dato obtenido en experimentos a 825 °C) al aumentar la temperatura (Ayllón y cols., 2006). Además, los resultados obtenidos mostraron que al aumentar la velocidad de calentamiento del reactor, se obtenían *chares* con mayores concentraciones en cenizas.

Ayllón y cols. (2006) analizaron además el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la morfología mediante análisis por SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) y sobre la superficie específica mediante análisis con BET, de los residuos sólidos (*chares*). Se observó que a temperaturas entre 450 y 600 °C, la superficie específica de los *chares* aumentaba cuando la velocidad de calentamiento del reactor disminuía, alcanzando su máximo valor en 37,7 m²/g a 900 °C. Esta superficie específica es demasiado baja para usar el residuo sólido como sólido adsorbente. Para buscarle posibles usos, Chaala y cols. (2003) estudiaron la composición mineral del residuo. El residuo mostró un alto contenido

en NPK (4-7% en peso de nitrógeno, 26 mg/kg de fósforo y 529 mg/kg de potasio) por lo que podría ser utilizado como fertilizante. Tras analizar su baja capacidad para absorber humedad, Chaala y cols. (2003) propusieron también su uso como posible agregado para la fabricación de cemento.

Producción de gas: Ayllón y cols. (2006) analizaron la composición del gas en base libre de nitrógeno y los productos analizados fueron: CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ y H₂S. Encontraron que a bajas temperaturas, el gas CO₂ fue el gas más abundante en la mezcla, pero disminuía al aumentar la temperatura de operación (desde un 80% a 30% en volumen), probablemente debido a la evaporación de compuestos de bajo peso molecular que tiene lugar a bajas temperaturas además de las reacciones de rupturas de cadenas C-C (8). El gas CO seguía la tendencia contraria, aumentando su concentración al aumentar la temperatura de operación. Chaala y cols. (2003) llevaron a cabo un balance al nitrógeno. El resultado principal de este balance fue que el 91,6 % en peso del nitrógeno presente en las harinas cárnicas antes de ser procesadas, se recuperaba en los productos líquido y sólido obtenidos de la pirólisis, mientras que una pequeña cantidad de nitrógeno (6,6% en peso) se recuperó en el producto gaseoso. El poder calorífico de este gas, aumentó con la temperatura hasta obtener un gas con un poder calorífico inferior de 16 MJ/m³N a 600 °C. Según estos resultados, debido al bajo contenido en nitrógeno y a su bajo-medio poder calorífico, el gas producido en la pirólisis de harinas podría ser quemado y usar esta energía en el mismo proceso de pirólisis.

Además del estudio de la composición del gas obtenido en la producción de harinas cárnicas (Ayllón y cols., 2006), Conesa y cols. (2005; 2009) analizaron las emisiones producidas en ese proceso. Los experimentos de pirólisis fueron desarrollados en un horno horizontal a temperaturas de entre 450 y 1100 °C. Estos experimentos, en los que una muestra de entre 0,1 y 0,2 g de harinas fueron procesados, tuvieron una duración de entre 5 y 20 minutos. El gas producido en cada experimento fue recogido en una trampa de adsorción y extraído para su posterior análisis usando tolueno. Los análisis para la determinación de dioxinas y furanos fueron llevados a cabo mediante cromatografía de gas de alta resolución y mediante técnica de espectrometría de masas. Los resultados mostraron que el máximo valor I-TEQ encontrado en la pirólisis de harinas cárnicas (20.2 pg/g a 850 °C) (Conesa y cols., 2005) fue mayor que el encontrado en el material sin procesar (2,72-8,50 pg/g) (Eljarrat y cols., 2002). Sin embargo, una comparación (realizada

por Conesa y cols., 2009) entre la generación de PCDD/Fs en la pirólisis de harinas cárnicas y la generación en la pirólisis de otros materiales muestran que la cantidad total de PCDD/Fs generados en la pirólisis de harinas fue de 10 y 20 veces menos que la cantidad generada en la pirólisis de lodo y de PVC respectivamente.

2.3.4 Estado del arte de la gasificación de harinas cárnicas

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (residuo orgánico) es transformado en un gas combustible de bajo-medio poder calorífico, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua) en defecto de oxígeno.

La temperatura de operación es un factor importante en estos procesos. Para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante (contenidos altos en hidrógeno y monóxido de carbono) es necesaria una temperatura mínima de 700 a 800 °C. Con objeto de evitar problemas técnicos debidos a la fusión y la aglomeración de cenizas se impone una temperatura máxima, trabajándose generalmente entre 800 y 1000 °C.

Las etapas secuenciales a través de las cuales tiene lugar la gasificación son (Leung y cols., 2003):

- *Secado*: En esta etapa se evapora la humedad. Este proceso no implica ninguna reacción química.
- *Pirólisis*: Se liberan volátiles, líquidos (vapores alquitranados condensables) y se genera un residuo carbonoso (*char*). En esta etapa la biomasa todavía no ha reaccionado con el agente gasificante. Las diferentes proporciones de *char*, alquitranes y volátiles dependen tanto de la temperatura de gasificación como de la velocidad de calentamiento.
- *Oxidación o combustión*: Esta etapa se produce cuando se utiliza como agente gasificante un oxidante como oxígeno o aire. Acontecen en este caso, una serie de reacciones de oxidación, tanto homogéneas como heterogéneas, fundamentalmente

exotérmicas, mediante las que se genera el calor necesario para que el proceso se mantenga.

- *Gasificación del char sólido y de los alquitranes:* La gasificación del *char* transcurre a través de reacciones heterogéneas (gas/sólido) y en fase gas (homogéneas). Se trata de reacciones fundamentalmente endotérmicas, algunas de las cuales tienen lugar en muy poca extensión, o sólo en determinadas condiciones, como ocurre con la hidrogenación y/o el reformado. A su vez, las cenizas catalizan reacciones como el craqueo de los alquitranes, la reacción Shift y las reacciones de reformado.

La gasificación se puede llevar a cabo empleando distintos agentes oxidantes:

- *Gasificación con aire:* El oxígeno que contiene el aire es el encargado de la combustión parcial de los productos formados en la etapa de pirólisis, donde se genera el calor necesario para mantener el proceso. El producto obtenido es un gas de bajo poder calorífico superior (PCS) (4-7 MJ/m³N de PCS (Li y cols., 2003), (Pinto y cols., 2003) que se puede emplear en turbinas y motores, aunque no compensa su transporte en tuberías debido a su baja densidad energética.

La gasificación con aire es la tecnología más utilizada porque no tiene riesgos derivados del manejo del oxígeno o el hidrógeno y no tiene, obviamente, costes de operación elevados.

- *Gasificación con oxígeno:* Se produce un gas de poder calorífico medio (10-20 MJ/m³N) (Li y cols., 2003), (Pinto y cols., 2003) de mayor calidad (al no contener nitrógeno) que se podría distribuir por tuberías y además serviría como materia prima para la industria química en la síntesis de compuestos como amoníaco, metanol, etanol o gasolinas.

- *Gasificación con vapor de agua:* También se obtiene un gas de poder calorífico medio susceptible de ser utilizado en la síntesis de compuestos tales como el amoníaco, metanol o etanol. El proceso de gasificación con vapor de agua normalmente se lleva a cabo en dos reactores, uno donde se produce la combustión del *char*, existiendo un sólido (como puede ser la arena) que transporta la energía desprendida en la combustión del *char* al reactor donde se produce la pirólisis y

gasificación con vapor de la biomasa. De este modo el gas producido no se diluye con nitrógeno.

- *Gasificación con hidrógeno (hidrogasificación)*: Se produce un gas con alto contenido energético (> 30 MJ/m N de PCS) que, por tener altos porcentajes de metano y olefinas, podría utilizarse como sustituto del gas natural.

Debido a la complejidad del proceso de gasificación, existe un número elevado de posibles reacciones, tanto en paralelo como en serie. Durante la oxidación parcial se producen reacciones irreversibles y muy exotérmicas de las cuales se obtiene la energía para llevar a cabo la evaporación del agua, la pirólisis y las reacciones endotérmicas.

Algunas de estas reacciones se muestran en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Reacciones de oxidación.

Ecuación estequiométrica	ΔH (kJ/mol)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-111
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	-242
$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	-254
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-804
$C_nH_m + (n/2 + m/4)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2O$	$\ll 0$

Dentro de la gasificación del *char*, la reducción tiene lugar a través de reacciones de equilibrio, en su mayoría endotérmicas.

Tabla 2.10. Reacciones de equilibrio durante la gasificación.

Reacción	Ecuación estequiométrica	ΔH (kJ/mol)
Intercambio (Shift)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-33
Reformado en seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	260
Reformado de carbono	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	136
	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO + 2H_2$	103
Bouduard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	168
Metanación-hidrogasificación	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-91
Metanación	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206
	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-165

Las reacciones de equilibrio más importantes se muestran en la Tabla 2.10. Las reacciones de descomposición de los hidrocarburos en el gas se muestran en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Reacciones de los hidrocarburos en el gas.

Reacción	Ecuación estequiométrica	ΔH (kJ/mol)
Hidrocraqueo	$C_nH_m + (4n-m)H_2 \rightarrow nCH_4$	< 0
Reformado con vapor	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2) H_2$	> 0
Reformado en seco	$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + m/2H_2$	> 0
Craqueo térmico	$C_nH_m \rightarrow pC_xH_y + qH_2$	>> 0
Formación de carbono	$C_nH_m \rightarrow nC + m/2H_2$	< 0

A su vez, también tienen lugar otras reacciones de descomposición de los hidrocarburos en el gas caliente que serán diferentes dependiendo del agente gasificante utilizado.

Normalmente, la pirólisis transcurre a una velocidad mayor que la oxidación parcial, siendo esta última la etapa controlante (Bridgwater, 1995). De manera más concreta, puede decirse que el gas resultante del proceso de gasificación está compuesto fundamentalmente por: N_2 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 . También se producen, como contaminantes del gas, hidrocarburos más pesados de composición muy diversa, denominados genéricamente alquitranes, junto con NH_3 y H_2S procedentes estos dos últimos del contenido en nitrógeno y azufre en el material de partida.

La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores como el tamaño y forma del residuo, el aprovechamiento de la energía del gas producido que se pretenda conseguir y de las condiciones económicas de todo el proceso. El aprovechamiento energético de este gas pobre puede hacerse quemándolo inmediatamente en una cámara de combustión, o introduciéndolo en una turbina de gas o un motor de combustión interna.

Los tipos de reactores (gasificadores) que pueden ser utilizados en la gasificación de biomásas son los de lecho móvil (en contracorriente y corrientes paralelas), de lecho fluidizado y de transporte. Cada uno de estos reactores presenta una serie de ventajas e inconvenientes, lo que hace que su elección

dependa de varios factores, entre otros de la composición química y propiedades del sólido a procesar.

Los gasificadores más utilizados son los de lecho móvil y fluidizado. Los reactores de lecho móvil permiten utilizar un amplio intervalo de tamaños de sólidos, lo que les convierte en adecuados para la cáscara de almendra, astillas, maíz, etc. No son adecuados para la gasificación de residuos de baja densidad (pajas de cereales, aserrín, etc.) debido a la formación de canales preferenciales en el lecho, con las consiguientes zonas muertas. Aunque si previamente estos residuos fueran densificados en pellets o briquetas sí serían adecuados para su procesado en lechos móviles. Por otro lado, en los lechos fluidizados el tamaño del sólido a tratar está más delimitado. Para lograr una buena fluidización el tamaño del residuo debe ser inferior a 2 cm, lo que hace que normalmente sea necesaria una trituración previa con el consiguiente coste.

La ventaja del uso de lecho fluidizado es la posibilidad de usar un amplio rango de materiales con propiedades físicas y químicas diferentes asegurando la mezcla del fuel con el material del lecho, además ofrece la posibilidad de añadir aditivos al lecho para reducir las emisiones (Fryda y cols., 2006).

A continuación se describen los procesos de gasificación de harinas llevados a cabo hasta el momento.

2.3.4.1 Estudios termogravimétricos

El único autor que ha desarrollado un breve estudio sobre la energía de activación en el proceso de gasificación de harinas cárnicas, fue Senneca (2008). Estudió la gasificación del *char* de harinas, con CO₂ como agente gasificante. Los resultados mostraron que la velocidad de las reacciones de gasificación era menor a medida que el *char* de harinas se fue gasificando. Además de esto, Senneca (2008) estudió los valores de la energía de activación del *char*, obteniendo valores bajos (75,14 kJ/mol).

2.3.4.2 Gasificación de harinas

Hasta el momento, la gasificación y co-gasificación de harinas cárnicas ha sido poco estudiada (Fedorowicz y cols., 2007; García-Peña y Muñoz-Mozos 2002; Soni y

cols., 2009). La mayoría de los trabajos publicados han sido desarrollados en plantas en las que las harinas se alimentan en discontinuo al reactor, por cargas (Fedorowicz y cols., 2007; Soni y cols., 2009). Estos estudios han sido desarrollados en instalaciones de laboratorio donde se han usado reactores de lecho fijo (Soni y cols., 2009) y de lecho fluidizado (Fedorowicz y cols., 2007), siendo el objetivo principal de estos trabajos, el estudio de los productos obtenidos en la gasificación de harinas cárnicas.

Soni y cols. (2009) llevaron a cabo la gasificación de harinas en un reactor de lecho fijo tras el que añadieron un reactor secundario, también de lecho fijo, para realizar el craqueo térmico de los alquitranes producidos en la primera etapa (en el primer lecho fijo). La energía necesaria, en ambos reactores, para llevar a cabo el proceso, fue suministrada por hornos eléctricos con una velocidad de calentamiento de 25 °C/min. La alimentación de harinas al primer lecho fijo, se realizó de manera discontinua, colocando muestras de 2 g dentro del lecho, al comienzo de cada experimento. Los experimentos se desarrollaron a temperaturas de entre 650 y 850 °C y con una duración de 30 minutos cada uno. Los vapores producidos en las reacciones de gasificación fueron condensados utilizando trampas de vidrio y el gas producido fue analizado mediante técnicas de cromatografía gaseosa. En este trabajo, Soni y cols., (2009) estudiaron también el rendimiento a cada uno de los productos obtenidos durante la gasificación y el poder calorífico del gas producido. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos sin utilizar el reactor de craqueo secundario.

Fedorowicz y cols. (2007) desarrollaron la gasificación de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado con nitrógeno y vapor de agua como gases de gasificación. Ambos gases entraban al reactor por la parte inferior con flujos de 2,48 l/min de nitrógeno y 0,1 ml/min de vapor. Los experimentos se realizaron a temperaturas de 1000 °C, calentando el reactor mediante un horno eléctrico. Las harinas se introdujeron al reactor de manera discontinua, cuando el reactor había alcanzado la temperatura de trabajo. El sistema alimentador utilizado fue un émbolo adaptado con un sistema de válvulas. Se alimentó una única carga de harinas refrigeradas de 9 gramos de masa. El gas producido en las reacciones de gasificación fue analizado mediante cromatografía de gases tras limpiar el gas de los posibles sólidos presentes en él. El residuo sólido (*char*) se recogió una vez

terminado el experimento y fue sometido a un análisis elemental para determinar el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Análisis de los productos obtenidos en la gasificación de harinas cárnicas

Soni y cols. (2009) estudiaron el efecto de la temperatura, la relación estequiométrica (RE), el efecto de trabajar con un lecho fijo secundario y la altura del lecho secundario sobre el rendimiento de los productos. El rendimiento a gas varió desde 22,1% en peso (obtenido a 650 °C) hasta 30,8% en peso (obtenido a 850 °C), mientras que los rendimientos al producto líquido (tar) y al residuo sólido (*char*) disminuyeron desde 47 y 22,9% en peso (obtenidos a 650 °C) hasta 40,7 y 17,8% en peso (obtenidos a 850 °C) respectivamente. Además, en este mismo estudio se observó que el rendimiento a gas se incrementó desde 43,3 hasta 56,2% en peso cuando la RE se duplicó desde 0,15 hasta 0,30, mientras que en esas mismas condiciones, los rendimientos a *char* y a tar disminuyeron. Los rendimientos de los productos obtenidos en el sistema de dos lechos fijos en serie se compararon con los rendimientos obtenidos del sistema que constaba de un único reactor de lecho fijo. En el sistema con lecho secundario se observó que el rendimiento a gas aumentó un 16,8% mientras que el rendimiento a tar disminuyó en un 21,4%. Por último, Soni y cols. (2009) describen un aumento del rendimiento a gas ligeramente apreciable cuando la altura del lecho secundario aumentó desde 40 a 100 mm, mientras que el rendimiento a tar disminuyó bajo esas mismas condiciones.

La composición y características de cada uno de los productos (sólido, líquido y gas) obtenidos en la gasificación de harinas cárnicas fueron estudiadas por separado. A continuación se describen, a modo de resumen, los principales resultados encontrados.

Gas producido: Soni y cols. (2009) y Fedorowicz y cols. (2007) estudiaron la composición de gas producido. En ambos estudios describen los gases H₂, CO, CO₂, CH₄ y otros hidrocarburos más pesados, como los principales compuestos encontrados en el gas analizado.

Los resultados de los experimentos llevados a cabo en el lecho fijo (Soni y cols., 2009) muestran que la concentración de CO₂ en el gas producido disminuye con la temperatura desde 55 hasta 20,5% en volumen (base libre de N₂) mientras que la concentración de CO aumenta desde 10 hasta 51,6% en volumen. Esta

tendencia es debida a la reacción de Bouduard ($C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$) que relaciona los rendimientos de ambos gases. Sin embargo, la concentración de ambos gases (CO y CO_2) aumentó cuando se incrementó la RE.

Fedorowicz y cols. (2007) llevaron a cabo varios experimentos con la intención de comparar el gas producido en la gasificación de harinas cárnicas con el gas obtenido en la gasificación de otros residuos animales (como restos animales que no habían sido transformados en harinas). Los resultados muestran que la gasificación de harinas cárnicas produce una menor cantidad de gas que los otros residuos (por ejemplo $0,4 \text{ m}^3/\text{kg}$ menos que otros residuos animales) y relacionan el contenido en hidrógeno presente en el gas producto con el contenido en hidrógeno del material antes de ser gasificado. La linealidad entre el incremento de hidrógeno en el producto gaseoso con el incremento de hidrógeno en las harinas muestran que el rendimiento a hidrógeno en el gas es función directa del contenido de hidrógeno en el material inicial. El poder calorífico medido del gas obtenido en la gasificación de harinas fue de $16 \text{ MJ}/\text{m}^3\text{N}$ (medido en base libre de nitrógeno).

Producto sólido: el residuo sólido producido en la gasificación de harinas cárnicas apenas ha sido estudiado. Fedorowicz y cols. (2007) estudiaron la composición de una muestra de *char*. Los resultados mostraron un contenido en C de 18,7% en peso y una baja concentración de nitrógeno e hidrógeno, 1,6 y 0,9% en peso respectivamente.

Producto líquido: el líquido obtenido en la gasificación de harinas cárnicas no ha sido estudiado. Fedorowicz y cols. (2007) explicaron que el líquido producido en la gasificación se produce a partir de las grasas contenidas en el material inicial. Cuando la grasa se ve sometida a elevadas temperaturas, sufre un proceso de pirólisis lo que provoca que se generen vapores (procedentes de los hidrocarburos presentes en las grasas) que condensan a lo largo del sistema experimental, lo que hace difícil que se recojan muestras del tar producido para ser analizadas.

2.3.4.3 Co-gasificación de harinas en una planta comercial

García-Peña y Muñoz-Mozos (2002) llevaron a cabo la co-gasificación de harinas con carbón en una planta con tecnología IGCC (Gasificación en Ciclo Combinado Integrado). El objetivo de estos experimentos fue evaluar los gases producidos al gasificar dicha mezcla con la intención de conseguir un combustible

que produjera un gas libre de contaminantes, el cual pudiera ser quemado en un ciclo combinado con un alto rendimiento energético. Las mezclas de harinas y carbón (1% en peso de harinas - 99% de carbón y 4,5% de harinas - 95,5% de carbón) fueron alimentadas de manera continua al reactor (28,5 kg/s) mediante una bomba neumática. Los experimentos se desarrollaron a temperaturas de hasta 1600 °C y presión de 25 bar. Se recogieron muestras de los productos gas, líquido y sólido obtenidos para ser analizados.

Las emisiones de SO_x y NO_x fueron también estudiadas. En la Tabla 2.12 se muestra una comparativa entre las emisiones de estos dos compuestos generadas en la gasificación de carbón, las generadas en los experimentos con harinas cárnicas y el límite máximo para estas emisiones establecido en la legislación correspondiente. Se observa que las emisiones de NO_x producidas cuando las harinas son co-gasificadas son menores que en el caso de la gasificación de carbón, sin embargo ocurre al contrario con las emisiones de SO_x, aunque este valor está dentro del límite máximo permitido.

Tabla 2.12. Emisiones de NO_x y SO_x (García-Peña y Muñoz-Mozos 2002).

Emisiones	Carbón	Harinas	88/609/CEE
NO _x (mg/Nm ³)	100	74	650
SO _x (mg/Nm ³)	50	60	400

García-Peña y Muñoz-Mozos (2002) analizaron muestras de dos tipos de cenizas (cenizas de menos diámetro de partícula “Fly ash” y cenizas en el lecho “Slag”) producidas en el proceso IGCC. En la Tabla 2.13 aparece el contenido de Na, Ca y P (expresado como óxidos) en las cenizas analizadas. Los datos muestran que el contenido de Na en las cenizas es mayor en los experimentos en los que se procesaron harinas cárnicas. Además, concluyen que según los análisis llevados a cabo, el contenido en fósforo de las harinas, se transfirió a las cenizas (fly ashes) en lugar de al producto líquido.

Tabla 2.13. Composición de las cenizas (García-Peña y Muñoz-Mozos 2002).

Residuo	Operation	CaO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)
Fly ash	Carbón	2,5-4,0	0,4-0,5	0,4-0,6
	4,5% de harinas	3,3	0,7	1,1
Slag	Carbón	2,9-11,1	0,2-0,5	0,02-0,6
	4,5% de harinas	6	0,55	0,06

García-Peña y Muñoz-Mozos (2002) analizaron también la fracción acuosa obtenida en el proceso de co-gasificación de harinas y compararon su composición

con la del tar obtenido en la gasificación de carbón. En los resultados se encontró que la concentración de cloruros fue mayor cuando las harinas fueron procesadas.

Resumiendo, los experimentos llevados a cabo con la tecnología IGCC demostraron la viabilidad técnica de co-gasificar harinas con otros combustibles en plantas de ese tipo cuando el % de harinas cárnicas es reducido. La adición de harinas al proceso no tuvo apenas influencia en la eficiencia energética del proceso que varió de 0,75 a 0,74 cuando la concentración de harinas en la mezcla alimentada aumentó de 1% a 4,5% en peso.

En resumen:

Las harinas cárnicas son actualmente un residuo animal que necesita ser valorizado energéticamente. Tras el análisis de las posibles vías de valorización, queda claro el interés por desarrollar un estudio en profundidad sobre la pirólisis y la gasificación de harinas cárnicas y los productos obtenidos de estos procesos termoquímicos. La revisión sobre el estado del arte en procesos de pirólisis y gasificación de harinas mostró que estos procesos habían sido poco desarrollados todavía. En especial, la revisión sobre los trabajos publicados mostró entre otras las siguientes carencias:

- La pirólisis de harinas cárnicas había sido estudiada solamente en reactores de lecho fijo; sin embargo, los reactores de lecho fluidizado permiten una mejor mezcla del sólido lo que proporciona una mayor homogeneidad en los productos, así como permite una mayor capacidad de tratamiento del residuo. Por este motivo, en esta tesis se plantea el estudio del proceso de pirólisis de harinas en este tipo de reactor.

- El producto principal de los procesos de pirólisis es un líquido susceptible de ser utilizado posteriormente en función de su composición química y sus características físico-químicas. Sin embargo, la composición y las características del líquido obtenido en procesos de pirólisis de harinas cárnicas no había sido analizado hasta la fecha.

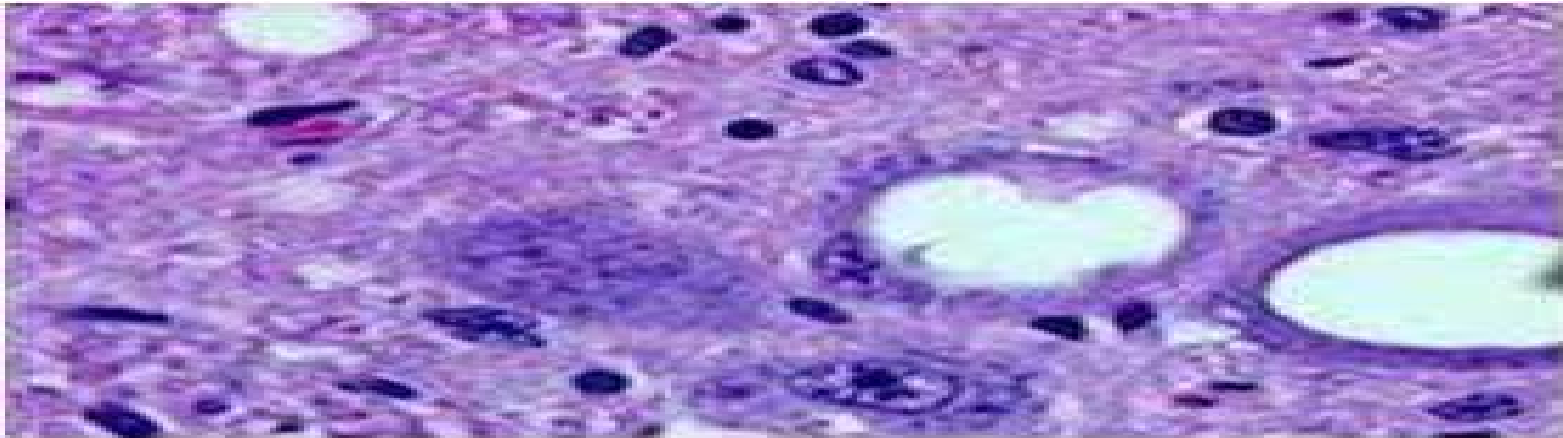
- El producto principal en el proceso de gasificación y co-gasificación es el gas producido, sin embargo, en estos procesos se producen otros subproductos como el

residuo sólido o el líquido producido. Estos subproductos tienen que ser gestionados posteriormente, ya sea mediante depósito en vertedero, como material adsorbente o combustibles en otros procesos térmicos. Para optimizar su posterior uso, deberían conocerse las propiedades físico-químicas de estos subproductos, sin embargo, esto es algo que se desconocía hasta la fecha de comienzo de esta tesis doctoral. Por ese motivo, el estudio de los productos de la co-gasificación de harinas es otro de los objetivos que se plantearon al comienzo de esta tesis.

- Por último, se ha constatado que en los estudios de laboratorio llevados a cabo sobre la pirólisis y gasificación de harinas, se han utilizado sistemas de alimentación que solamente permitieron la alimentación en discontinuo de este material al reactor, sin embargo, para el óptimo aprovechamiento de la producción anual de harinas cárnicas en Aragón, se necesitaría alimentar este residuo de manera continua para su continua valorización energética. Por este motivo, un objetivo muy importante en esta tesis fue la evaluación de varios sistemas de alimentación que permitieran la alimentación en continuo al reactor.

CAPÍTULO 3

Materiales y métodos



3.1 Materiales: harinas cárnicas y hulla

3.2 Sistemas experimentales

3.3 Procedimiento experimental

3.4 Planificación experimental

3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se muestra la caracterización de los materiales utilizados en los procesos de pirólisis y co-gasificación estudiados en esta tesis. Además de ello, se describen los sistemas y procedimientos experimentales así como la planificación de los experimentos llevados a cabo.

3.1 Materiales: harinas cárnicas, hulla, *char* y cenizas

A continuación se describen la composición química y la caracterización física de los distintos tipos de harinas cárnicas y hulla utilizados.

A lo largo del trabajo experimental desarrollado en esta tesis, se han utilizado tres tipos de harinas cárnicas distintos, en función de su procedencia. Para distinguir dichos tipos de harinas cárnicas, se les nombrará como se muestra a continuación. Se nombra con las siglas H-Canadá, H-Brasil, a las harinas cárnicas utilizadas en los procesos de pirólisis estudiados en lecho agitado mecánicamente y en lecho fluidizado, respectivamente. Se nombra con las siglas H-España, a las harinas cárnicas utilizadas en los procesos de gasificación y co-gasificación en lecho fluidizado.

Las harinas cárnicas son un material heterogéneo en el que a simple vista se distinguen pequeñas partes de hueso procedentes de los residuos animales. Por eso, dentro de las denominadas harinas cárnicas, es necesaria hacer la siguiente distinción: se nombrará como H a las harinas cárnicas, considerando como harinas cárnicas a la totalidad del material, HH a las harinas de hueso, es decir, a la fracción de las harinas cárnicas procedente de los huesos y HC a la fracción de harinas procedente de los desperdicios cárnicos, es decir, la totalidad de las harinas cárnicas pero tras haberles separado la fracción procedente del hueso.

El material utilizado en los experimentos de pirólisis en lecho agitado mecánicamente, fue suministrado por una empresa local (Canadá). Este material constaba de dos sacos en los que las harinas de carne (HC-Canadá) y las harinas de hueso (HH-Canadá) habían sido generadas de manera independiente. La HH-Canadá

se generó a partir de los residuos de hueso y cartílago animal, mientras que la HC-Canadá procedía de la transformación del resto de residuos animales. Por ese motivo, todos los análisis realizados a este material se realizaron de manera independiente a las HC-Canadá y a las HH-Canadá por separado. El aspecto de ambas muestras se representa en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Muestras de HC-Canadá y HH-Canadá, de izquierda a derecha, respectivamente.

El material utilizado en los experimentos de pirólisis en lecho fluidizado también fue suministrado por una empresa local (Brasil), sin embargo, en esta ocasión los residuos óseos y cárnicos no habían sido transformados en harinas separadamente, sino de manera conjunta, por ese motivo en estos experimentos el material usado fue mayoritariamente harinas cárnicas (H-Brasil). No obstante, con el objetivo de obtener un líquido de pirólisis procedente únicamente de harinas de carne, se llevó a cabo un experimento con HC-Brasil como materia prima, por ese motivo algunos de los análisis realizados a las H-Brasil, se realizaron también a las HC-Brasil y HH-Brasil, tal y como se muestra en el siguiente apartado.



Figura 3.2. Muestras de HC-Brazil y HH-Brazil, de izquierda a derecha, respectivamente.

En la Figura 3.2 se muestra el aspecto de muestras de HC-Brasil y HH-Brasil.

Las harinas cárnicas utilizadas en gasificación fueron suministradas por la empresa SIRASA S.A., tras haber sido sometidas al proceso para la desactivación del posible prión (RD 1911/2000). Su aspecto es similar al mostrado en la Figura 3.2.

La hulla suministrada tiene un aspecto granular. Fue suministrado por la empresa Grupo SAMCA. Dicha hulla necesitó un tratamiento previo a su co-gasificación tal y como se explicará más adelante.

A continuación se muestran los análisis químicos y físicos realizados a los materiales utilizados a lo largo de esta tesis.

3.1.1 Análisis inmediato, elemental y poderes caloríficos

A continuación, en las Tablas 3.1 y 3.2, se muestran los resultados de los análisis elemental e inmediato de las muestras de harinas cárnicas, harinas de carne y harinas de hueso usadas en los experimentos de pirólisis. Los análisis elemental e inmediato de las muestras HC-Canadá y HH-Canadá fueron realizados en las instalaciones del ICFAR. Los análisis realizados a las muestras H-Brasil y H-España han sido llevados a cabo en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC). Todos se llevaron a cabo siguiendo las mismas normas analíticas indicadas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Análisis inmediato y análisis de grasa, proteínas y fibra de las muestras de harinas cárnicas, harinas de carne, harinas de hueso y hulla.

	Norma analítica	HC-Canadá	HH-Canadá	H-Brasil	HC-Brasil	HH-Brasil	H-España	Hulla
Humedad (% peso)	ISO-589-1981	1,0	1,0	5,8	5,7	5,6	4,6	3,7
Cenizas (% peso)	ISO-1171-1976	21,5	30,0	34,2	31,3	49,0	13,0	14,8
Volátiles (% peso)	ISO-5623-1974	71,7	65,3	52,0	56,2	39,9	72,5	26,1
Carbono fijo (% peso)	Por diferencia	5,8	3,7	8,0	6,8	5,5	9,9	55,4
Grasa (% peso)	Método Dumas	NA	NA	NA	NA	NA	16,9	NA
Proteína (% peso)	Método Dumas	NA	NA	NA	NA	NA	60,7	NA
Fibra (% peso)	Método Dumas	NA	NA	NA	NA	NA	3,7	NA

NA: no analizado

El contenido en grasa, proteína y fibra de las harinas cárnicas, fue determinado mediante análisis realizados en el laboratorio agroalimentario del Gobierno de Aragón.

Del análisis inmediato destaca el alto contenido en cenizas de la muestra HH-Brasil y del análisis elemental, el alto contenido en nitrógeno de las muestras de harinas de carne, con relación a otras biomásas. Destaca el alto contenido en volátiles de las harinas cárnicas con respecto al carbón y su bajo contenido en carbono fijo. Se observa además que las harinas H-España tienen un alto contenido en grasa.

Tabla 3.2. Análisis elemental de las muestras de harinas cárnicas, harinas de carne, harinas de hueso y hulla.

	HC- Canadá	HH- Canadá	H-Brasil	HC- Brasil	HH- Brasil	H- España	Hulla
Carbono (%peso)	42,5	27,0	31,1	35,5	23,6	45,2	67,6
Hidrógeno* (%peso)	6,6	4,0	4,7	5,4	3,5	6,5	3,8
Nitrógeno (%peso)	9,1	4,6	8,1	9,1	6,5	9,1	1,9
Azufre (%peso)	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,4	0,7
Oxígeno** (%peso)	20,3	34,4	21,7	18,5	17,3	25,8	11,2

* El porcentaje de hidrógeno incluye el hidrógeno de la humedad.

** El porcentaje de oxígeno se calcula por diferencia: O (%peso) = 100 - Cenizas (%peso) - C (%peso) - H (%peso) - N (%peso) - S (%peso)

Para conocer el poder calorífico del material, se llevaron a cabo los correspondientes análisis. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Poder calorífico de las muestras de las muestras de harinas y hulla.

	Norma analítica	HC- Canadá	HH- Canadá	H-Brasil	HC- Brasil	HH- Brasil	H- España	Hulla
PCS (MJ/kg)	ASTM D- 3286-96	18,1±1,0	9,5±0,5	14,3±0,4	16,5	10,6	21,4	26,2
PCI (MJ/kg)	ASTM D- 3286-96	NA	NA	NA	NA	NA	19,9	25,3

NA: no analizado

Las harinas cárnicas tienen un alto contenido en nitrógeno, probablemente debido al alto contenido en proteína. Esto puede causar la producción de óxidos de nitrógeno (Senneca, 2008).

Los resultados muestran un poder calorífico superior a otros materiales tales como lodos de EDAR, cuyo valor se encuentra en el rango entre 8,9 y 12,3 MJ/kg (Fonts, 2010).

Se analizó el contenido inorgánico de las muestras de H-España y hulla. Los análisis fueron realizados mediante plasma acoplado inductivamente y espectrometría de emisión óptica (ICP-OES). Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Análisis del contenido en metales de las cenizas de las muestras H-España y hulla.

	H-España	Hulla
Al ₂ O ₃ (%peso)	1,1	28,0
CaO (%peso)	32,6	7,2
Fe ₂ O ₃ (%peso)	1,4	2,7
K ₂ O (%peso)	6,2	0,7
MgO (%peso)	3,5	1,3
Na ₂ O (%peso)	6,1	0,4
SiO ₂ (%peso)	6,8	47,5
TiO ₂ (%peso)	0,1	1,5
P ₂ O ₅ (%peso)	35,2	NA

NA: no analizado

Se observa que el contenido en K, P y Ca presente en las harinas cárnicas, es mayor que en el carbón, mientras que la hulla contiene mayor concentración de Al que las harinas. Skodras y Sakellaropoulos (2002) relacionan un alto contenido en Ca en el material de partida, con un elevado rendimiento en el proceso de gasificación. En otros trabajos, se describe el efecto del K y el P. Fryda y cols. (2006), explican que el K y el P, combinados con Si y S, causan sinterización en el lecho y problemas de aglomeración, sin embargo, el Ca puede ayudar a evitar dichos problemas aumentando la temperatura del punto de fusión de estos materiales.

3.1.2 Diámetros de partícula

Los diámetros de partícula de las muestras utilizadas fueron determinados mediante varios métodos distintos tal y como se describe a continuación.

3.1.2.1 Muestras de H-Canadá

El análisis de la distribución de tamaños de partícula se llevó a cabo mediante difracción láser (Sympa-tec modelo Helos-2316). Se determinó el diámetro medio de partícula para las muestras HC-Canadá y HH-Canadá resultando 25,1 y 520,7 μm respectivamente.

3.1.2.2 Muestras H-Brasil

Como se ha descrito anteriormente, las muestras de H-Brasil constaban de HC y HH. Por ese motivo, en primer lugar, se llevaron a cabo estudios gravimétricos de esa muestra para conocer la proporción de HC y HH presentes en ella. Los análisis se llevaron a cabo en los laboratorios del departamento de Ingeniería Mecánica de la Unicamp (Universidad Estadual de Campinas). Para homogenizar la muestra, se utilizó la técnica de muestreo denominada “de cuarteo”. Se tomó una muestra de 100 g de H-Brasil, se homogeneizó manualmente tras lo cual, la muestra se dividió en cuatro partes, se desecharon dos partes opuestas y las restantes partes se mezclaron de nuevo manualmente. Este método se repitió con tres muestras distintas de las H-Brasil, para realizar el ensayo por triplicado. Los resultados mostraron que el diámetro medio de las partículas de las muestras H-Brasil era de 650 μm . Un 63% en peso de la muestra correspondía a HC-Brasil, mientras que el restante 37% eran HH-Brasil.

Una vez separadas las muestras de HC-Brasil y HH-Brasil, se llevaron a cabo análisis granulométricos del diámetro de partícula de estas muestras en la Unicamp. Para ello, se utilizó una tamizadora automática con tamices de distintos diámetros de luz (desde 177 hasta 1000 μm). Los resultados obtenidos mostraron que el diámetro medio de partícula de las muestras HC-Brasil tiene un valor de entre 297 y 590 μm , mientras que las muestras de HH-Brasil tienen un diámetro de partícula de entre 420 y 1000 μm .

3.1.2.3 Muestras H-España

Tal como se ha explicado, las harinas cárnicas H-España contenían partes de hueso y pelo. Teniendo en cuenta el tamaño y el funcionamiento del sistema de alimentación, se consideró oportuno someter estas harinas a un proceso de tamizado para eliminar las partículas de diámetro superior a 500 μm . Debido a su

contenido en gasa, las partículas de diámetro demasiado pequeño podrían actuar como material adherente y quedar pegadas en las paredes del sistema experimental, por esa razón se trabajó con harinas cárnicas de tamaños entre 250-500 μm . Para conseguir dichos tamaños de partícula, se trabajó con una tamizadora automática en los laboratorios del GPT.

Las harinas tamizadas se guardaron en nevera a temperatura de 7 °C. García y cols. (2007) habían descrito que las harinas cárnicas conservadas a bajas temperaturas, tienen más facilidad para fluir. A temperaturas por encima de 55 °C, la grasa contenida en las harinas se comporta como un líquido, haciendo que las harinas se comporten como un sólido viscoso.

3.1.2.4 Hulla

El carbón suministrado fue molido en un molino de bolas y tamizado hasta conseguir diámetros de partícula de entre 250-500 μm .

3.1.3 Caracterización física de las muestras H-Canadá

La caracterización física de las muestras sólidas es importante para conocer su comportamiento durante los experimentos. Por ese motivo, se llevaron a cabo los análisis correspondientes para conocer las propiedades físicas que Carr (1965) definió como propiedades importantes sobre la capacidad de fluidez de las partículas sólidas: ángulo de reposo, ángulo de fricción interna, densidad “aireada”, densidad “compactada”, ratio Hausner e índice de compresibilidad (o índice de Carr). Estos análisis se realizaron en el laboratorio de la University of Western Ontario.

Para comparar los resultados obtenidos de los análisis de las harinas con otros materiales, además de a las harinas, los análisis se realizaron a serrín y residuo de palma. Se llevaron a cabo además análisis a tres temperaturas distintas, 20 °C (temperatura ambiente), 40 °C y 60 °C.

Para medir el ángulo de reposo se utilizó un aparato denominado “Angle of repose tester” que se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Equipo para medir el ángulo de reposo de una muestra. "Angle of repose tester".

El método de análisis consiste en colocar una cantidad conocida de muestra dentro del cono superior. Cuando esa masa se deja caer libremente a través de la boca del cono, se deposita sobre la base del montaje en forma de medio cono. Midiendo la base y la altura de dicha figura geométrica se calcula el ángulo de reposo del material. En la Figura 3.4 se muestran los ángulos de reposo para los tres materiales analizados, a tres temperaturas distintas.

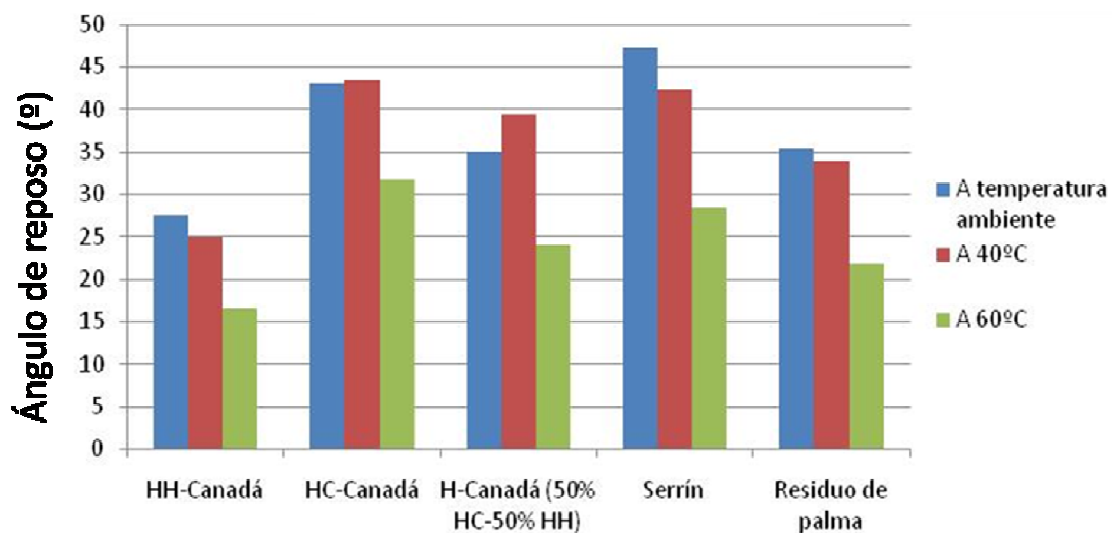


Figura 3.4. Ángulo de reposo de las muestras.

Para medir el ángulo de fricción interna se tomó una cantidad de muestra y se compactó lo máximo posible dentro de una estructura con forma cilíndrica. Se midió el ángulo que formaba la base con la altura.

La densidad “aireada” se define como una cantidad medida de masa del material dividido para el volumen libre que ocupa. Sin embargo, para determinar la densidad “compactada”, se colocó una cantidad conocida de material en un sistema vibrador. La muestra permaneció allí hasta que su volumen permaneció constante con la vibración, tras lo cual se midió su volumen. Ambas densidades fueron medidas con montajes experimentales similares a los descritos por Abdullah y Geldart (1999). Estos análisis se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6.

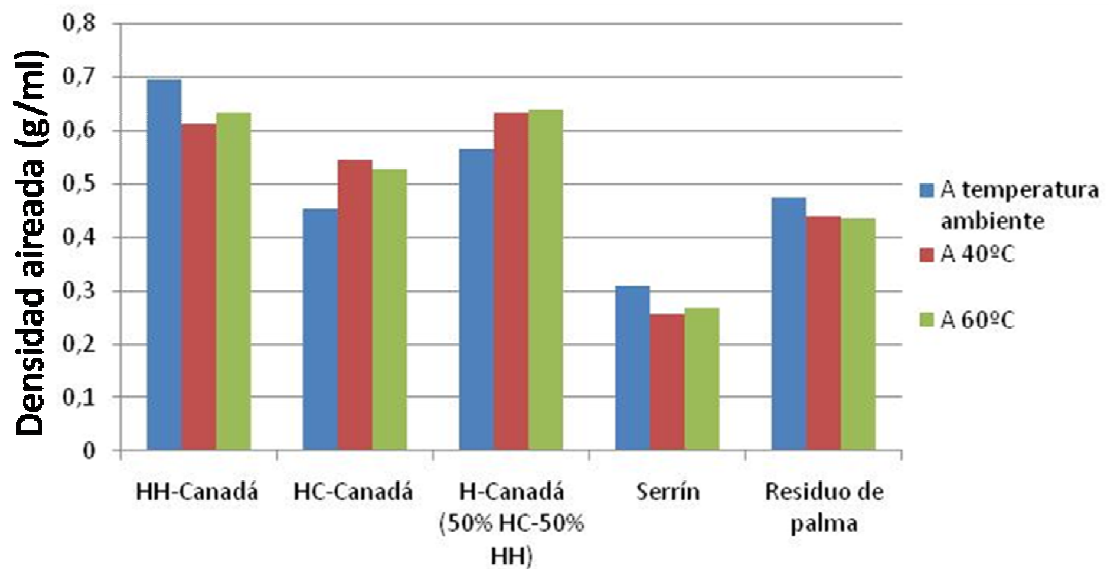


Figura 3.5. Densidad aireada (g/ml) de las muestras.

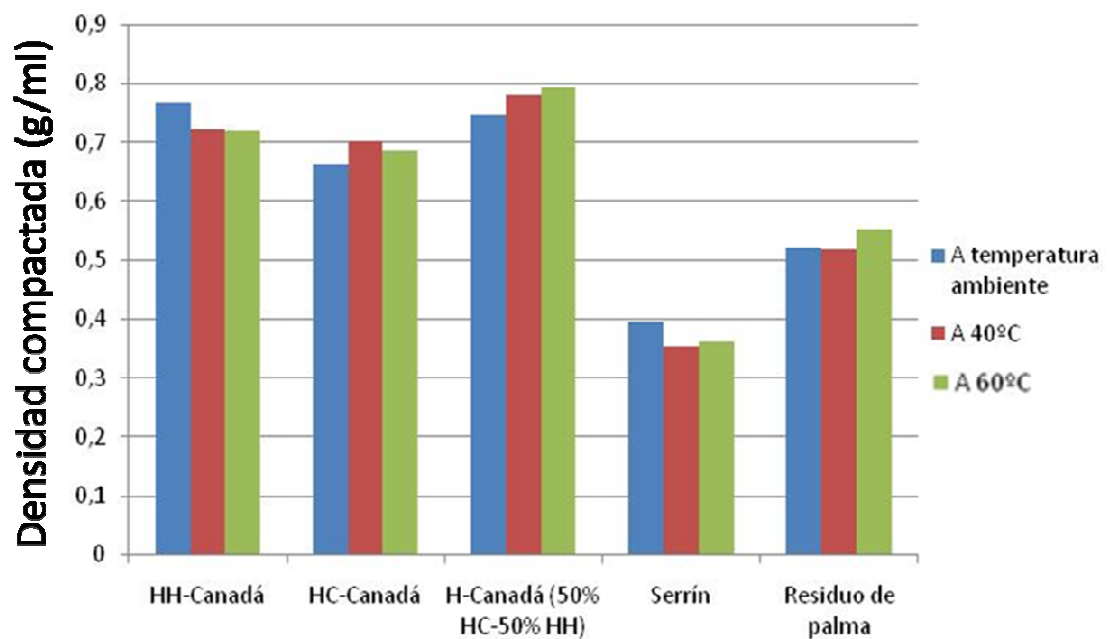


Figura 3.6. Densidad compactada (g/ml) de las muestras.

El ratio de Hausner se calcula dividiendo estas dos densidades: densidad “compactada” dividido para la densidad “aireada”. Y el índice de compresibilidad o índice de Carr se calcula como la diferencia entre las densidades “compactada” y “aireada” dividido para la primera de ellas. Los resultados de estos análisis se muestran en las Figuras 3.7 y 3.8.

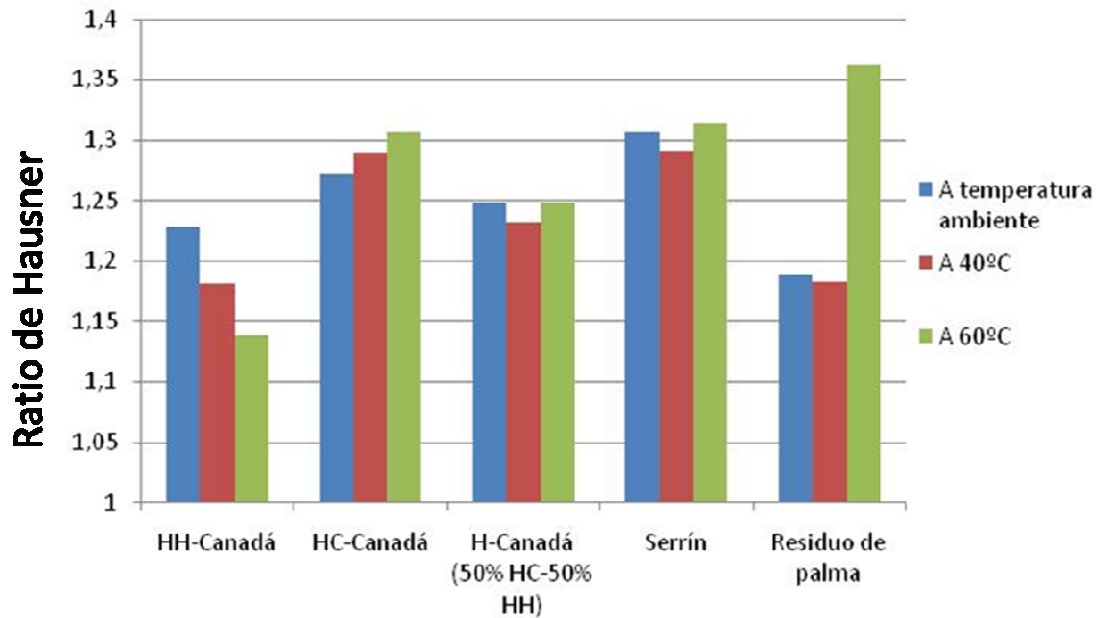


Figura 3.7. Ratio de Hausner de las muestras.

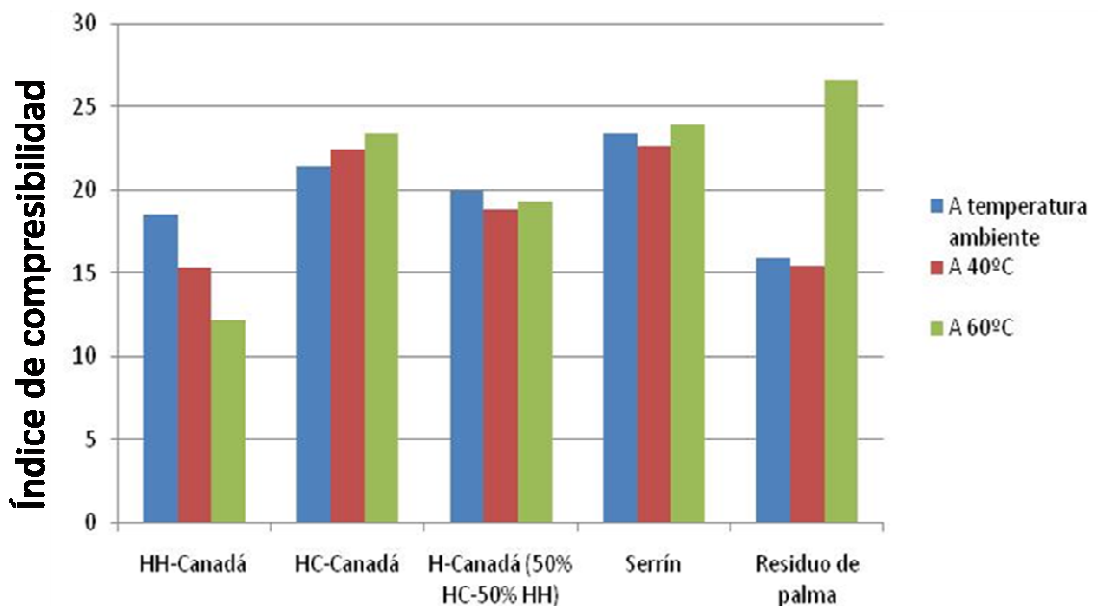


Figura 3.8. Índice de compresibilidad de las muestras.

Según Carr (1965), un material tiene mayor capacidad de fluir cuanto menor ángulo de reposo (siendo el óptimo 25°) y menor índice de compresibilidad (siendo

mejor cuanto más pequeño) y cuanto menor ratio de Hauser (Shah y cols., 2008). Según Shah y cols. (2008), cuando un material tiene un índice de Carr menor a 10 o un ratio Hausner menor de 1,11 se considera que fluye con facilidad mientras que cuando el material tiene un índice Carr mayor a 38 o un ratio de Hausner mayor a 1,60 se considera que fluye de manera muy pobre. Entre estos extremos Shah y cols (2008) describen una amplia escala de casos.

Tras los análisis realizados se puede concluir lo siguiente: de las muestras analizadas, la fracción HH-Canadá es la que mejores propiedades de fluidez tiene, ya que presenta los menores índices de Hauser y Carr (1,23 y 18,54 respectivamente) y el menor ángulo de reposo (27,5°). Dichas muestras (HH-Canadá) se comportan incluso mejor que las muestras de biomasa vegetal analizadas. Al aumentar la temperatura, la fracción HH-Canadá mejora dichas propiedades, por ejemplo, a 60 °C, los índices de Hauser y Carr y el ángulo de reposo son 1,14, 12,14 y 16,5° respectivamente. Sin embargo, se observó que las demás muestras presentaban peores propiedades de fluidez a medida que aumentó la temperatura. García y cols. (2007) determinaron también el índice de Hausner para muestras de harinas cárnicas mostrando valores entre 1,15 y 1,30 en función de la temperatura, al igual que se obtuvieron en los resultados de los análisis realizados durante esta tesis doctoral. Según la clasificación de Shah y cols. (2008), las harinas cárnicas presentan una capacidad de fluir aceptable. Los resultados obtenidos en estos análisis muestran que la

3.1.4 Comportamiento termogravimétrico de las H-Brasil

Durante la estancia en Brasil, se realizó un estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de las muestras H-Brasil. El estudio se realizó por duplicado, tal como se puede observar en la Figura 3.9. En dicha figura se muestra la fracción en peso (f) en %, definida como el peso de la muestra en cada instante entre el peso inicial de muestra, frente a la temperatura (°C). En la gráfica se indica el peso inicial de la muestra utilizado (ω_0), así como el caudal de nitrógeno (Q_{N_2}) y la velocidad de calentamiento (β).

Para comparar el comportamiento de termoquímico de estas harinas con el encontrado por Ayllón y cols. (2005), se representa la derivada de la fracción con respecto al tiempo (df/dt) (ver Figura 3.10. Se observa que el comportamiento de

estas harinas es similar al descrito por Ayllón y cols. (2005), a pesar de ser harinas cárnicas de distinta procedencia.

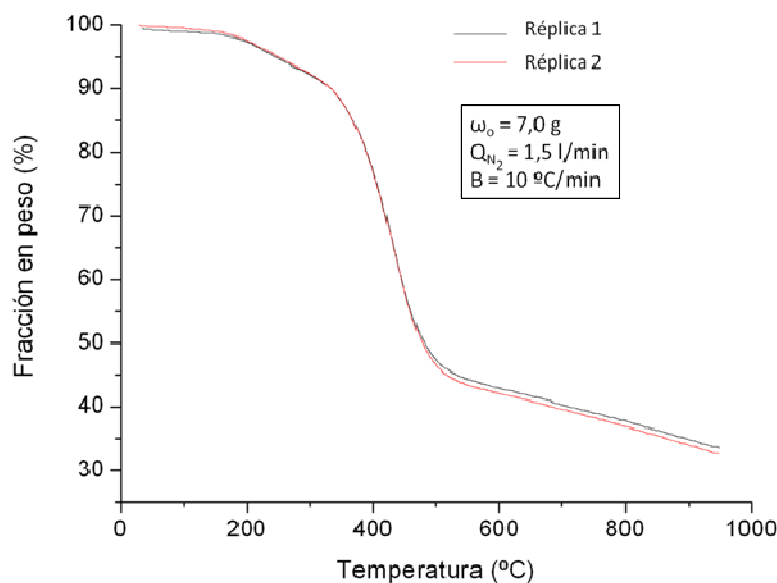


Figura 3.9. Descomposición térmica de muestras H-Brasil. Fracción en peso (f) vs temperatura.

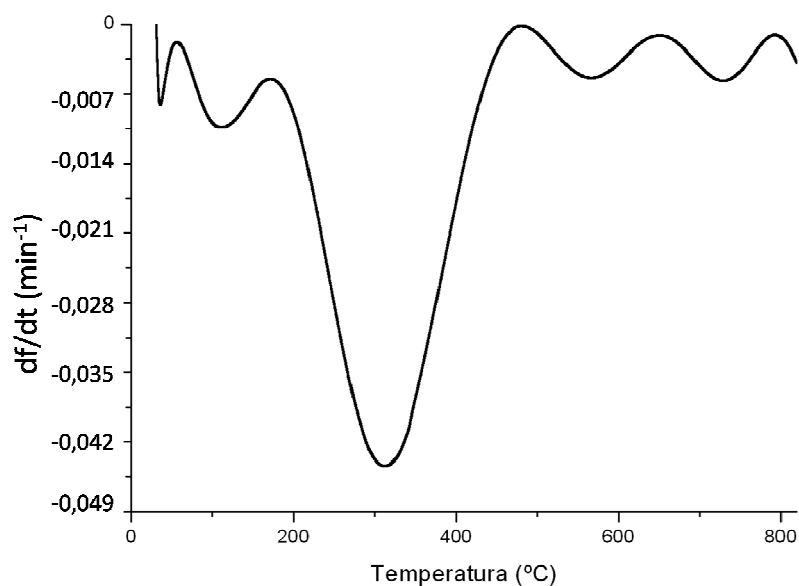


Figura 3.10. Descomposición térmica de muestras H-Brasil. Derivada de la fracción en peso con respecto al tiempo (df/dt) vs temperatura.

Cada uno de los escalones presentes en la Figura 3.10, Ayllón y cols., (2005) los relacionó con la descomposición térmica de los compuestos de la muestra: evaporación de la humedad, descomposición de la fracción de carne y descomposición de la fracción ósea y pelos tal como se explicó en el apartado 2.3.3.1 del Capítulo 2 de la presente tesis.

3.1.5 Determinación y caracterización de los extractivos

De los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas llevados a cabo en el lecho fluidizado, se obtuvo una cantidad suficiente de líquido de pirólisis como para poder ser caracterizado en profundidad. Para poder entender algunos de los resultados obtenidos de esa caracterización, se analizó el contenido en extractivos de la materia prima inicial utilizada en dichos experimentos de pirólisis en lecho fluidizado. Por lo tanto, se analizó el contenido en extractivos de la muestra de H-Brasil.

Los extractivos son compuestos no polares como ácidos grasos, alcoholes grasos, esteroides o terpenos. La cantidad de extractivos puede influir en la separación de fases que puede obtenerse en el líquido producido en la pirólisis de dicho material. Oasmaa y cols. (2003a) indican que la separación de fases en el líquido de pirólisis tiene lugar cuando la cantidad de extractivos en la muestra inicial es alta.

La cantidad de extractivos se determinó mediante extracciones Soxhlet. Las extracciones se llevaron a cabo de manera consecutiva con n-hexano, diclorometano y acetona (Fonts, 2010). Tras separar los extractivos, las muestras se secaron para eliminar los disolventes, inicialmente a temperatura ambiente y luego se introdujeron en estufa a 40 °C durante 30 minutos. La cantidad total de extractivos (con un nivel de confianza del 95%) fue de $12,4 \pm 1,6\%$ en peso. La mayor parte de estos compuestos fueron extraídos con n-hexano ($11,3 \pm 1,7\%$ en peso), una pequeña cantidad fue extraída con diclorometano ($0,7 \pm 0,2\%$ en peso) por último, con acetona se extrajeron $0,3 \pm 0,1\%$ en peso. Estos resultados muestran que los extractivos presentes en las harinas cárnicas H-Brasil son altamente no-polares.

Análisis cualitativos de estos extractivos fueron llevados a cabo mediante GC-MS. Los resultados mostraron que la mayoría de los compuestos eran ácidos grasos con cadenas de entre 12 y 14 carbonos (C12-C14), siendo especialmente abundantes los ácidos oléico, hexanoico y octadecanoico. Alguno de los ácidos grasos encontrados presentaba dos grupos funcionales "ácido", como el ácido linoleico o el sebácico. Además de los ácidos grasos mencionados, se identificaron otros compuestos como el colesterol, monoglicérols, ácido hexadecanoico y 2,3-

dihidroxipropil ester (compuestos de cadenas largas con dos grupos funcionales “alcohol” y un “éster”). Aunque en menor proporción, compuestos como el hexadecanonitrilo, oleonitrilo, oleamida, glicerol, trietilenglicol, algunos compuestos con moléculas de azufre y amidas y aminas de bajo número de carbonos fueron también identificados.

A pesar del alto contenido en extractivos de estas harinas (H-Brasil), el número de compuestos identificados por GC-MS no fue demasiado alto. Esto puede ser debido a que algunos de los compuestos presentes no se identificaran mediante esta técnica de análisis o bien no fueron eluidos de la columna. Teniendo en cuenta la abundante presencia de ácidos grasos, es posible que los compuestos no eluibles por GC-MS puedan ser triglicéridos.

3.1.6 Caracterización química de las cenizas de los *chares*

En el Capítulo 4 se describe el estudio preliminar sobre el uso de las cenizas de los *chares* procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas como posibles materiales para la retención del H₂S presente en un gas de gasificación. En este estudio preliminar se han utilizado muestras procedentes de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas realizados en dos plantas experimentales distintas (un reactor de lecho agitado mecánicamente y un reactor de lecho fluidizado).

Las cenizas utilizadas se preparan a partir de los *chares* según 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 Tabla 3.5 se muestran los sólidos evaluados en este estudio.

Tabla 3.5. Cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado, y en lecho agitado mecánicamente, analizados como sólidos sorbentes del gas H₂S.

Lecho agitado fluidizado	Ceniza _{exp.1}	Ceniza _{exp.2}	Ceniza _{exp.3}	-	-	-
Lecho agitado mecánicamente	Cenizas _{exp.1}	Cenizas _{exp.2}	Cenizas _{exp.3}	Cenizas _{exp.8}	Cenizas _{exp.9}	Cenizas _{exp.11}

La composición química de las cenizas obtenidas de ambos procesos de pirólisis de harinas cárnicas se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Análisis de la composición de las cenizas.

	<i>Cenizas</i> _{exp.1} (lecho fluidizado)	<i>Cenizas</i> _{exp.2} (lecho fluidizado)	<i>Cenizas</i> _{exp.3} (lecho fluidizado)	<i>Cenizas</i> _{exp.2} (lecho agitado mecánicamente)	<i>Cenizas</i> _{exp.3} (lecho agitado mecánicamente)	<i>Dolomita</i>
Al ₂ O ₃ (% en peso)	0,0	0,0	0,0	n.a.	n.a.	0,1
CaO (% en peso)	32,0	24,1	28,1	51,2	48,5	30,3
Fe ₂ O ₃ (% en peso)	0,2	0,6	0,5	0,3	0,2	0,0
K ₂ O (% en peso)	0,8	0,5	0,8	n.a.	n.a.	n.a.
MgO (% en peso)	0,8	0,5	0,6	1,3	1,3	20,6
Na ₂ O (% en peso)	1,3	0,9	1,3	n.a.	n.a.	n.a.
TiO ₂ (% en peso)	0,0	0,0	0,0	n.a.	n.a.	n.a.

^aEl % de hidrógeno incluye el hidrógeno de la humedad.

n.a.: no analizado.

Fuente: Cascarosa y cols. (2011b).

Debido a que se ha llevado a cabo un proceso de sorción de un gas sobre un sólido, se han analizado además las superficies específicas y el tipo de poros existentes en cada una de las muestras. Estos análisis de superficie se han llevado a cabo en un analizador B.E.T. Micromeritics TriStar perteneciente al GPT. En la Tabla 3.7 se muestran los valores de superficie específica encontrados en este estudio.

Tabla 3.7. Superficie específica (m²/g) de las cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado y lecho agitado mecánicamente.

	<i>Cenizas</i> _{exp.1}	<i>Cenizas</i> _{exp.2}	<i>Cenizas</i> _{exp.3}			
Lecho fluidizado	4,15	4,10	3,27			
Lecho agitado mecánicamente	<i>Cenizas</i> _{exp.1}	<i>Cenizas</i> _{exp.2}	<i>Cenizas</i> _{exp.3}	<i>Cenizas</i> _{exp.8}	<i>Cenizas</i> _{exp.9}	<i>Cenizas</i> _{exp.11}
	0,8	0,7	3,6	3,6	0,6	4,2

La superficie específica de la muestra de dolomita calcinada fue de 18,75 m²/g.

Los análisis de superficie muestran que las muestras sólidas analizadas están compuestas casi en su totalidad por mesoporos y en menor medida por microporos.

Para evaluar el poder desulfurante de estos materiales sólidos, se utilizó un gas sintético de composición similar a la de un gas procedente de gasificación de biomasa. La composición de dicho gas se especifica en la tabla siguiente.

Tabla 3.8. Composición del gas sintético usado en los experimentos de desulfuración.

Compuesto	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂ S	H ₂	N ₂	CH ₄	CO
(% en volumen)	14,99	1,51	0,19	0,5	10,12	58,36	4,12	10,01

3.2 Sistemas experimentales

Como se ha indicado anteriormente, los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas se llevaron a cabo en dos plantas experimentales distintas y en dos reactores diferentes, un reactor de lecho agitado mecánicamente y un reactor de lecho fluidizado. Mientras que la gasificación y co-gasificación de harinas cárnicas con hulla se ha estudiado en un reactor de lecho fluidizado. A continuación se describen las plantas experimentales utilizadas.

3.2.1 Planta de laboratorio con reactor de lecho agitado mecánicamente

En la Figura 3.11 se muestra un esquema de la planta experimental en la que se llevaron a cabo los experimentos de pirólisis de harinas en lecho agitado mecánicamente.

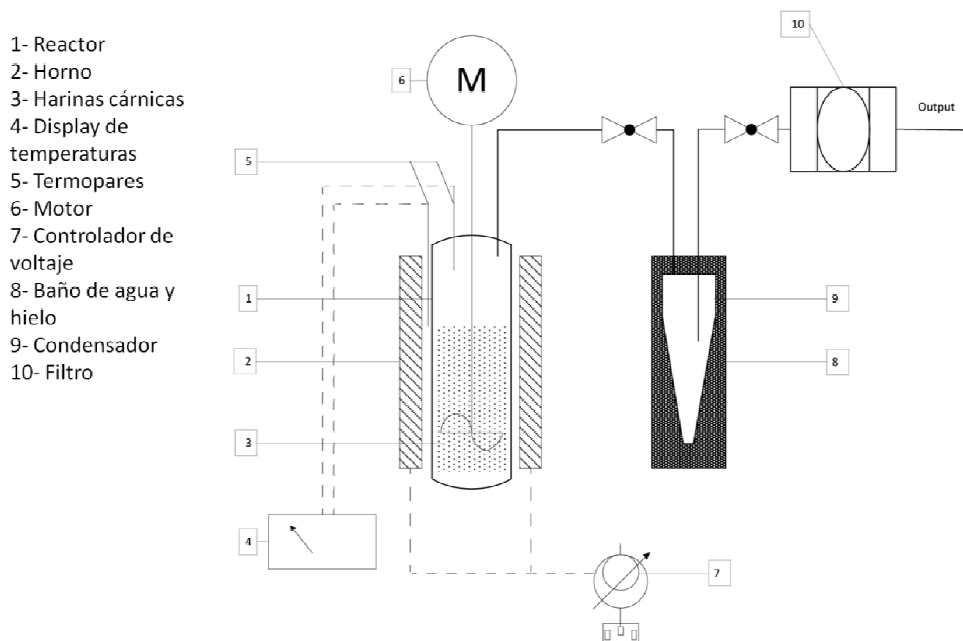


Figura 3.11. Esquema del sistema experimental con reactor de lecho agitado mecánicamente.

La planta consta de varios equipos que a continuación se describen, de manera ordenada.

3.2.1.1 Reactor de lecho agitado mecánicamente

El reactor utilizado en estos experimentos es un cilindro de acero inoxidable de dimensiones 10,5 cm de diámetro externo, 7,7 cm de diámetro interno y tiene una altura interna de 15,6 cm. Se puede observar en la Figura 3.12.



Figura 3.12. Reactor de lecho agitado mecánicamente.

Las paletas que ejercen de agitadoras del lecho, están situadas dentro del reactor y a la vez están conectadas a un motor reductor (Arrow 850W). Para calentar el reactor, éste se introduce en un horno cerámico que consta de dos resistencias de 26Ω que pueden calentar con una potencia máxima de 750W cada una de ellas. La potencia de cada resistencia se regula mediante un regulador de voltaje que trabaja en un rango de entre 80 y 140V. Regulando este voltaje se regula a su vez la velocidad de calentamiento de las resistencias y por lo tanto del material que se ha depositado en el interior del reactor. El reactor tiene acoplado un termopar interno que suministra medidas de temperatura de manera continua a un sistema de medición de temperatura. Este sistema memoriza las temperaturas alcanzadas a lo largo del experimento. Mediante un tubo de acero inoxidable, los

vapores generados en las reacciones de pirólisis pasan a un sistema de condensación de vapores.

3.2.1.2 Sistema condensador de vapores

El sistema para condensar los vapores generados en las reacciones de pirólisis consta de un condensador y un baño de agua y hielo.

El condensador es un cilindro de acero inoxidable, con tapas inferior y superior roscadas que permiten la limpieza tras la recogida del líquido condensado. Tal y como se observa en la Figura 3.13, los vapores procedentes del reactor se introducen al condensador mediante un tubo de acero inoxidable. Se puede observar también el tubo flexible que conecta el condensador con el filtro de algodón. El paso de este gas está regulado mediante una válvula.



Figura 3.13. Condensador de vapores.

Los líquidos de pirólisis recogidos tras los experimentos se mandaron al laboratorio del grupo GPT (Grupo de Procesos Termoquímicos), donde se llevaron a cabo los análisis tal como se describe posteriormente (apartado 3.2.4.7.).

3.2.1.3 Sistema de limpieza del gas

El gas procedente del condensador atraviesa un filtro de algodón, donde se retienen las posibles partículas suspendidas en el gas y es emitido a la atmósfera.

3.2.2 Planta piloto con reactor de lecho fluidizado

En la Figura 3.14 se muestra un esquema de la planta piloto propiedad de la empresa BIOWARE Tecnología, en la que se llevaron a cabo los experimentos de pirólisis de harinas en lecho fluidizado. Se trata de una planta comercial autotérmica llamada PPR-20, de 20 kg/h de capacidad. El consumo eléctrico de la planta es de 2,4 kWe.

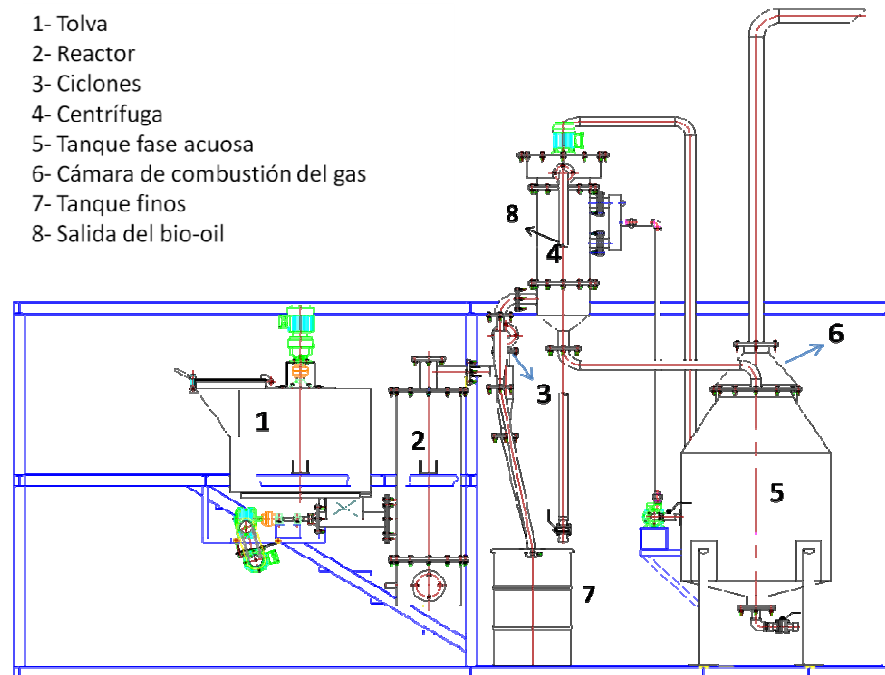


Figura 3.14. Esquema del sistema experimental con reactor de lecho fluidizado.

A continuación se detallan de manera ordenada los componentes de la planta.

3.2.2.1 Tolva y tornillo “sinfín”

La tolva de alimentación permite almacenar el sólido que se va a alimentar al reactor durante el proceso de pirólisis de manera continua. Esta tolva tiene acoplado un sistema de paletas giratorias que evitan que el sólido se apelmace en su interior. En un cuadrante de su base, esta tolva está conectada a un tornillo de Arquímedes o tornillo “sinfín”, como se muestra en las Figuras 3.15 y 3.16. Las paletas además, empujan el sólido hacia este tornillo sin fin, facilitando la alimentación de este sólido. La cantidad alimentada, depende de la velocidad de

giro del tornillo, la cual se modifica mediante un regulador de frecuencia asociado a un motor reductor.



Figura 3.15. Tolva y tornillo "sinfín".



Figura 3.16. Paletas giratorias y tornillo "sinfín".

3.2.2.2 Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado está construido en acero inoxidable, tiene forma cilíndrica. Su altura es de 130 cm y su diámetro interno de 20 cm. A 25 cm de la base del reactor se encuentra la placa distribuidora que está construida de mismo material que el reactor. Como se observa en la Figura 3.17, consta de 21 cilindros perforados que distribuyen el aire en el lecho. Una serie de medidores de presión y

temperatura (colocados ambos a las mismas alturas) distribuidos en varias partes del reactor permiten conocer la presión y la temperatura en cada momento. En la Figura 3.18 se muestran la ubicación de los medidores y las dimensiones del reactor.



Figura 3.17. Placa distribuidora.

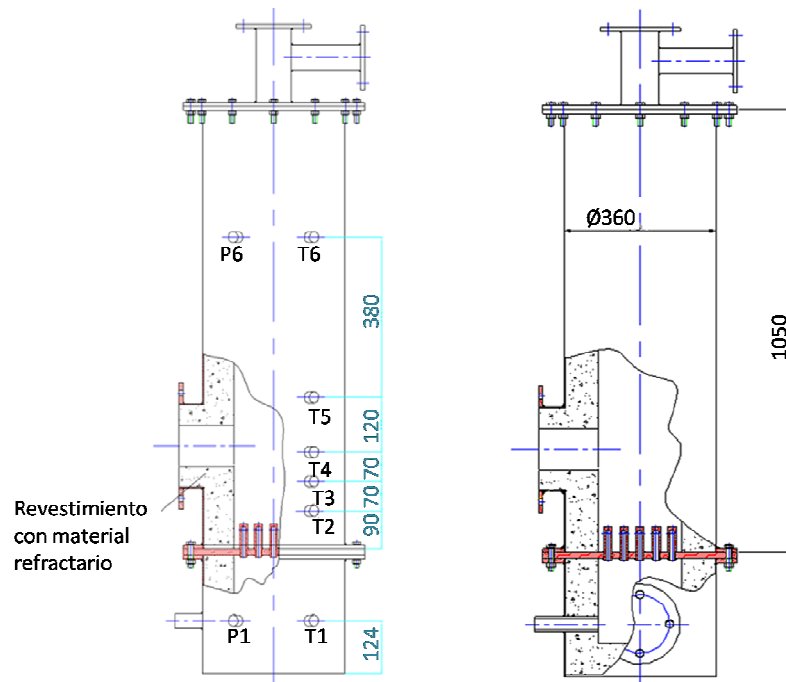


Figura 3.18. Esquema del reactor de lecho fluidizado. Dimensiones en mm.

En los experimentos llevados a cabo se utilizó arena como lecho para ayudar a la fluidización de las harinas cárnicas.

Una vez que las reacciones de pirólisis han tenido lugar, los vapores formados pasan a través de dos ciclones colocados en serie. Estos ciclones consiguen la

separación del 100 % de los sólidos cuyo diámetro de partículas sea mayor de 30 μm . Las partículas separadas se depositan en dos tanques destinados a cumplir esta función de almacenamiento. El vapor libre de partículas pasa a través de una torre lavadora o “scrubber”.

3.2.2.3 Torre lavadora de vapores

Los vapores se introducen por la parte inferior a la torre lavadora. En la parte superior, los vapores se ponen en contacto a contracorriente con el agua (a temperatura ambiente) que, por efecto de temperatura y debido a un sistema de separación centrífuga, condensa la fracción más pesada de los vapores llamada líquido bio-oil. Este producto se recoge en la propia torre y se extrae abriendo la válvula que se puede ver en la Figura 3.19. La fracción acuosa derivada del lavado de los vapores cae a la parte inferior de la torre desde donde es conducida a un tanque de almacenamiento.



Figura 3.19. Torre lavadora o “scrubber”.

Los líquidos de pirólisis recogidos tras los experimentos se mandaron al laboratorio del grupo GPT, donde se llevaron a cabo los análisis mediante los métodos que se describen posteriormente (apartado 3.2.4.7).

3.2.2.4 Cámara de combustión de los gases.

Los gases que no condensan tras pasar por la torre lavadora, abandonan esta torre por la parte superior y son quemados en una cámara de combustión sin ayuda de ningún fuel adicional (Figura 3.20).



Figura 3.20. Cámara de combustión de gases.

3.2.3 Planta de laboratorio con reactor de lecho fluidizado

En la Figura 3.21, se muestra un esquema de la planta experimental utilizada para la realización de los experimentos de co-gasificación.

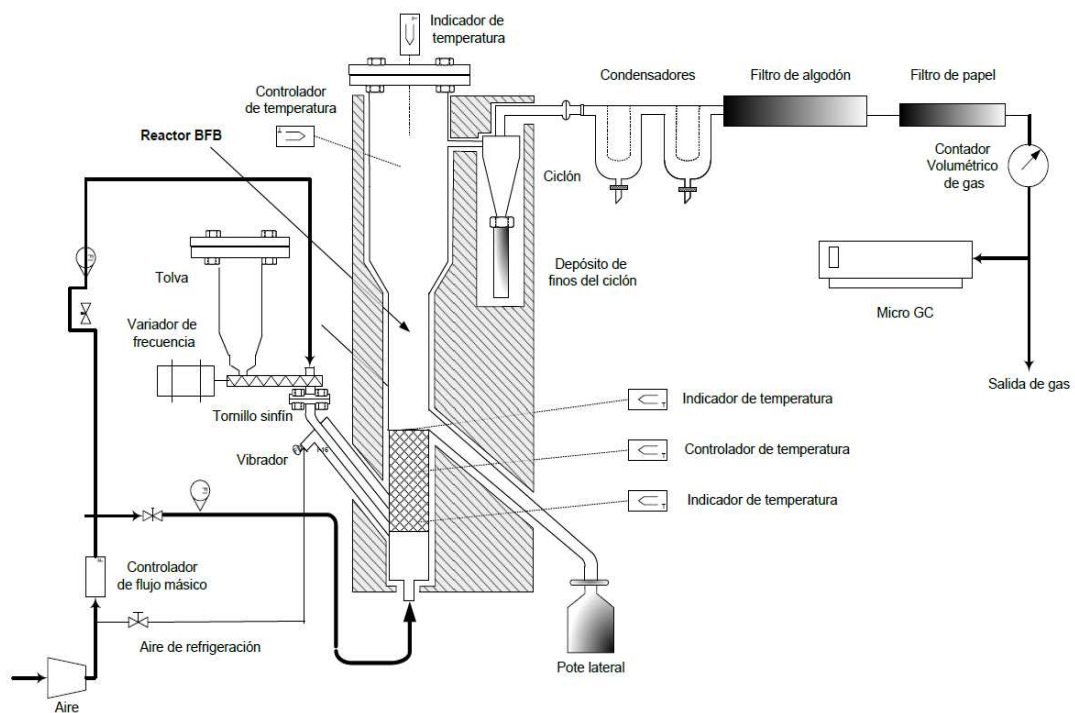


Figura 3.21. Planta experimental de co-gasificación.

A continuación se comentan de manera detallada, los componentes de esta planta.

3.2.3.1 Tolva y tornillo “sinfín”

La tolva de alimentación permite almacenar el sólido que se va a alimentar al reactor durante el proceso de manera continua. En el interior de la tolva se colocan 5 bolas de madera, de 10 cm de diámetro. Estas bolas giran conforme el sólido va cayendo por gravedad al tornillo sin fin y evitan la formación de cavidades en el interior de la tolva. La alimentación pasa de la tolva al reactor mediante un tornillo sinfín. La cantidad alimentada, depende de la velocidad de giro del tornillo, la cual se modifica mediante un regulador de frecuencia asociado a un motor reductor, de esta manera se puede regular el caudal de sólido que se desea alimentar en cada experimento.

Para facilitar la entrada del sólido de alimentación al reactor y ayudar a evitar la obturación del tubo se coloca un sistema vibrador. Este sistema, hace que el tubo que conecta el tornillo sin fin con el lecho, vibre ligeramente, ayudando a que el sólido avance hacia el reactor.

3.2.3.2 Reactor de lecho fluidizado

Para la realización de los experimentos se ha dispuesto de un reactor de lecho fluidizado construido en acero inoxidable refractario AISI 310 y diseñado por el mismo grupo de investigación. El cuerpo del reactor es cilíndrico de 1150 mm de altura y 50 mm de diámetro interno.

La entrada de la alimentación se realiza a través de un tubo a 35 mm de la placa distribuidora y formando un ángulo de 45° con el cuerpo principal del lecho.

Este tubo se refrigera con aire que atraviesa a contracorriente una camisa exterior para evitar que se produzca la pirólisis de los componentes de la alimentación antes de entrar en el gasificador.

En la Figura 3.22 se muestra un esquema del reactor de lecho fluidizado utilizado durante los experimentos.

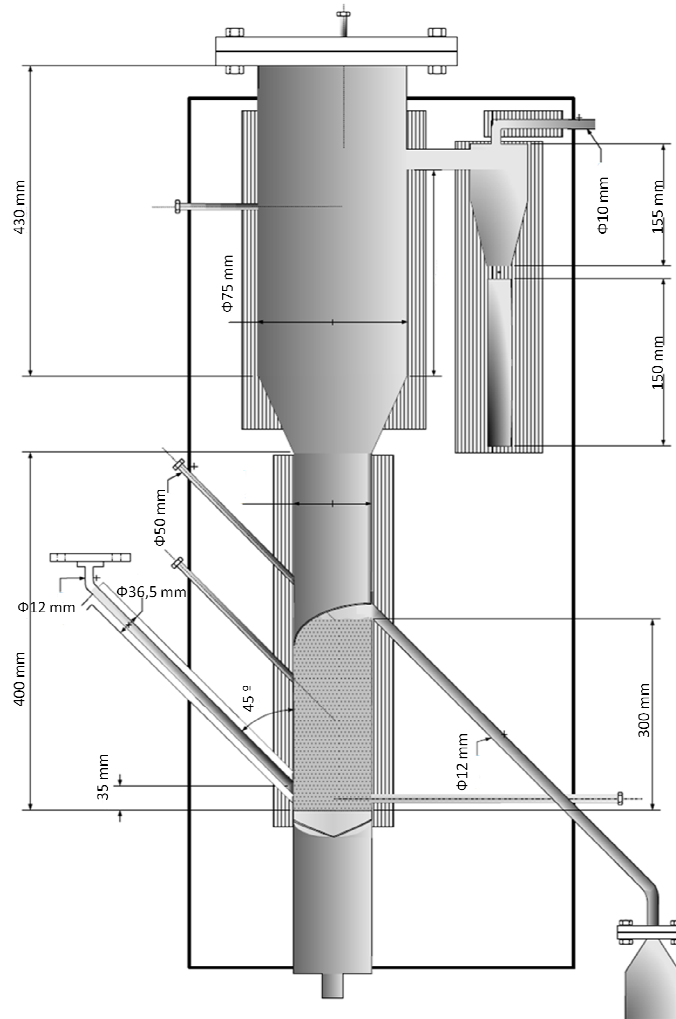


Figura 3.22. Reactor de lecho fluidizado.

A 350 mm de la base se encuentra la placa distribuidora construida con el mismo tipo de acero que el reactor y perforada con orificios de 1 mm de diámetro sobre la que se coloca el lecho. El lecho está formado inicialmente por arena.

En los experimentos de co-gasificación se ha utilizado aire como agente gasificante. La entrada de aire (2/3 del caudal de aire) se realiza por la parte inferior del reactor. A 300 mm de la placa distribuidora hay una salida lateral y al final de ésta se encuentra un depósito pote lateral construido con el mismo acero inoxidable que el reactor y cuya misión es recoger el sólido que rebosa del lecho. El pote tiene una altura de 240 mm, en su parte baja tiene forma cilíndrica con un diámetro de 64 mm, después adquiere forma cónica disminuyendo el diámetro hasta

alcanzar una dimensión de 19 mm. La unión al reactor se consigue con cuatro tornillos por medio de una brida circular de diámetro igual a 95 mm.

En el interior del reactor existen dos zonas diferenciadas: el lecho y zona freeboard. En el lecho, el sólido está fluidizado y tienen lugar la mayoría de las reacciones heterogéneas sólido-gas. En la zona freeboard hay partículas dispersas que son arrastradas del lecho por el gas de gasificación. En esta zona se producen la mayoría de las reacciones homogéneas gas-gas y algunas reacciones sólido-gas debido a la presencia de estas partículas.

Los gases salen del gasificador por un lateral de la parte superior a 428,5 mm de la placa distribuidora. Estos gases atraviesan un ciclón para separar el sólido elutriado, que es recogido en un depósito denominado '*char pot*' acoplado a la parte inferior del ciclón. Esta pieza, hecha del mismo acero que el resto del reactor, tiene forma cilíndrica con unas dimensiones de 30 mm de diámetro y 155 mm de altura. La unión de este depósito al ciclón se realiza mediante una tuerca.

Para la realización de los experimentos, el reactor se cierra por la parte superior mediante una tapa ajustada con tornillos y con una junta intermedia para que no haya escape de gases.

El conjunto de reactor y ciclón se encuentran dentro de un horno el cual proporciona la energía necesaria para mantener la temperatura de operación deseada. Para el control de la temperatura se cuenta con ocho termopares. En el lecho se colocan dos termopares (en la pared de la resistencia y dentro del reactor) conectados a dos controladores de temperatura y dos termopares conectados a indicadores de temperatura. Los termopares conectados a los indicadores de temperatura informan en todo momento de la temperatura real en la parte inferior y superior del lecho. En la zona de freeboard se colocan dos termopares (en la pared de la resistencia y dentro del reactor) conectados a dos controladores de temperatura y un termopar conectado a un indicador de temperatura. Las funciones de estos tres termopares son las mismas que las de los termopares del lecho, con la excepción de que su ámbito de aplicación es la zona freeboard en lugar del lecho. Por último, se dispone de un último termopar en el ciclón conectado a un controlador de temperatura. La temperatura de éste se fija en 360 °C para evitar la condensación de los alquitranes.

3.2.3.3 Sistema de condensación y recogida de alquitranes

Una vez que el flujo de gas abandona el ciclón, atraviesa una boquilla de vidrio (donde se retienen los primeros compuestos de alquitrán) y llega a los condensadores.

Este sistema consiste en una trampa de condensación de doble camisa y refrigerado mediante hielo. Gracias al descenso brusco de la temperatura en la corriente gaseosa, el agua y la mayoría del alquitrán quedan retenidos en los condensadores y forman la fase líquida de los productos. En la Figura 3.23 se puede ver la evolución del aspecto del sistema de condensación de gases durante uno de los experimentos llevados a cabo.



Figura 3.23. Sistema de condensación de alquitranes.

Tras los dos condensadores de vidrio, se coloca un filtro de algodón. En el filtro de algodón quedan retenidas las partículas más pequeñas arrastradas por la corriente gaseosa y el alquitrán que se encuentra en forma de aerosol. Tras el filtro de algodón, se coloca un filtro de papel. El objetivo principal del filtro de papel es evitar la incorporación de pequeñas partículas al cromatógrafo que se usa en línea para la determinación de la composición del gas producto. De esta forma, se consigue obtener un gas libre de partículas, alquitranes y agua y puede ser analizado mediante cromatografía de gas sin riesgo de dañar o taponar los equipos.

A la salida del cromatógrafo, los gases se llevan a un extractor y son emitidos a la atmósfera.

3.2.4 Equipos utilizados para el análisis de los productos

A continuación se describen los equipos utilizados en la caracterización de los materiales obtenidos en los experimentos de pirólisis y gasificación de harinas cárnicas, la mayoría de los cuales se encuentran en los laboratorios del GPT (se especificará aquellos que no pertenezcan a este grupo).

3.2.4.1 Analizador elemental para la caracterización de los productos líquido y sólido

El analizador elemental utilizado es un analizador CHNS-O FlashEA-1112 series perteneciente al ICFAR.

3.2.4.2 Analizador Karl Fischer para la determinación del contenido en agua de muestras líquidas

Para determinar el contenido en agua de las muestras se utilizó un equipo de determinación automática por método Karl Fischer de acuerdo a la norma ASTM-E 203 relativa a la determinación con aldehídos y cetonas.

3.2.4.3 Bomba calorimétrica para la determinación del poder calorífico superior de muestras líquidas y sólidas

Para la determinación del poder calorífico superior se utilizó una bomba calorimétrica automática Ika-Werke modelo C2000 Basic.

3.2.4.4 pHmetro para la determinación del pH de muestras líquidas

Se utilizó un pHmetro automático de la marca HACH y modelo Sension4.

3.2.4.5 Densímetro para la determinación de la densidad de muestras líquidas

El densímetro utilizado es de la marca Mettler Toledo, modelo Densito 30PX.

3.2.4.6 Viscosímetro para la determinación de la viscosidad de muestras líquidas

Se utilizó un viscosímetro Visco Basic Plus de la casa comercial Fungilab.

3.2.4.7 Cromatógrafo de gases para la determinación de la composición del líquido

Los líquidos de pirólisis recogidos tras los experimentos se mandaron al laboratorio del grupo GPT, donde se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases de la marca Agilent modelo 7890A que dispone de dos detectores, un espectrómetro de masas y un detector de ionización de llama, los cuales están conectados en paralelo con una sola columna cromatográfica. También se analizó la composición de la fracción líquida obtenida en los experimentos de gasificación.

Se utilizaron dos métodos, uno para muestras que principalmente podrían contener compuestos polares y otro método para muestras fundamentalmente apolares. A continuación se detallan los principales parámetros de los métodos utilizados para el análisis de estos líquidos:

- Columna capilar DBS-17ms de 60 m*0,25 mm*0,25 μ m.
- Gas portador: Helio de 99,999% de pureza, 1 ml/min.
- Temperatura del inyector: 300 °C.
- Se inyectó 1 μ l de muestra en cada análisis en modo “splitless”.
- La rampa de temperaturas utilizada para analizar las muestras polares partió de 50 °C aumentando hasta 250 °C con una velocidad de calentamiento de 1,5 °C/min, manteniéndose esa temperatura durante 5 minutos, después aumentó la temperatura hasta 310 °C a razón de 5 °C/min durante y se mantuvo durante otros 5 minutos. El tiempo total de los análisis fue de 155,3 minutos.
- La rampa de temperaturas utilizada para analizar las muestras no polares partió de 80 °C, manteniéndose esa temperatura durante 5 minutos y, a continuación se aumentó hasta 310 °C con una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min, manteniéndose a esa temperatura durante 10 minutos. El tiempo total de los análisis fue de 107 minutos.

- El detector masas trabajó en modo de escaneo completo entre las relaciones masa/carga (m/z) de 80 y 400 y la energía de ionización fue de 69,6 eV.

La identificación de los compuestos se ha llevado a cabo utilizando las librerías de espectros de masa Wiley 275 y NIST 05.

3.2.4.8 Determinación del nitrógeno amoniacal

Se determinó la concentración de amoniaco en el líquido mediante el método titulométrico ya que se trata de un procedimiento rápido, sencillo, barato, de elevada precisión y recomendado para altas concentraciones de NH_3 en disolución (Franson, 1992). El procedimiento completo se detalla en la tesis doctoral de Aznar, 2010.

3.2.4.9 Cromatógrafo de gases para la determinación de la composición del líquido

El análisis del gas se realiza en línea durante los experimentos de co-gasificación. Estos análisis se desarrollan en un cromatógrafo de la marca Agilent modelo 3000A, el cual permite realizar un análisis en continuo cada 3 minutos. El equipo está provisto de dos canales de análisis independientes, con un inyector común, dos columnas capilares en paralelo (columna tipo "Plot U" y columna "tipo tamiz molecular") y dos detectores de conductividad térmica (TCD). Los gases portadores son helio, en la columna "Plot U", y argón, en la columna "tamiz molecular". El equipo controla electrónicamente y con exactitud la temperatura, la presión y el flujo durante los análisis y entre los análisis sin intervención externa.

Las condiciones de operación de ambas columnas son:

- *Columna de tipo "Plot U":*

Temperatura: 70 °C

Presión de cabeza: 30 psi

- *Columna de tipo "tamiz molecular":*

Temperatura: 85 °C

Presión de cabeza: 35 psi

- *Tiempo de análisis: 180 s*

Los gases analizados son H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 y H_2S . El software utilizado para el análisis es Agilent Cerity QA/QC proporcionado por la misma casa comercial que los cromatógrafos.

3.2.5 Planta de laboratorio con reactor de lecho fijo

Los experimentos de desulfuración se llevaron a cabo en una planta experimental perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos. En la Figura 3.24 se muestra un esquema de la planta en la que se desarrollaron los experimentos.

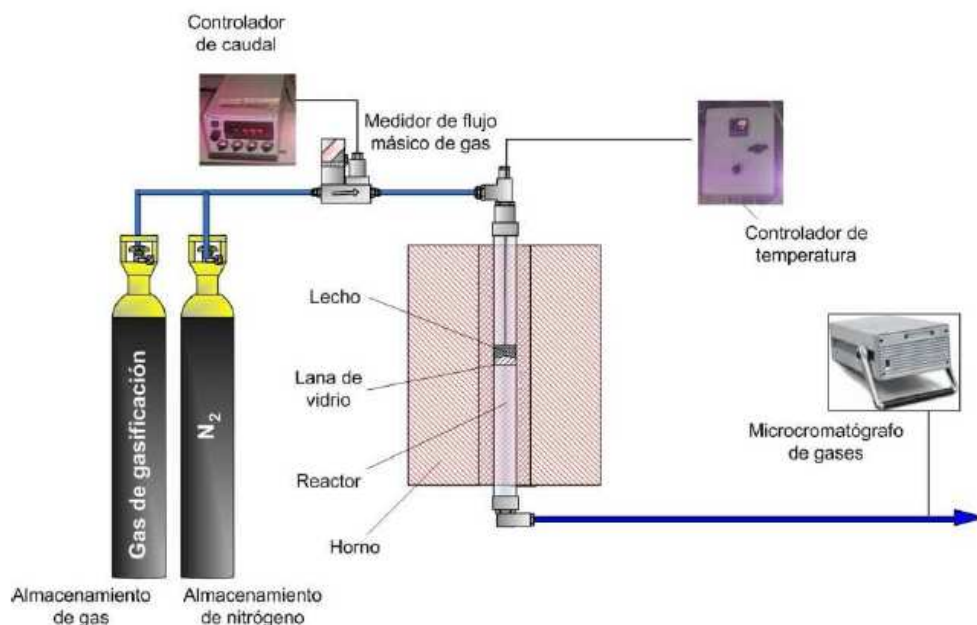


Figura 3.24. Esquema de la planta utilizada en los experimentos de desulfuración.

Para la realización de estos experimentos, se han utilizado dos corrientes de gases: gas sintético y nitrógeno. Antes de llegar al medidor de flujo másico, las conducciones a través de las cuales se transportan los gases, se conectan a una llave de tres vías que permite el paso al reactor de la corriente deseada. El nitrógeno se emplea para crear una atmósfera inerte durante el calentamiento previo hasta la temperatura necesaria ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) a la que se llevara a cabo el experimento.

Para conseguir un caudal constante de gas de gasificación durante la realización del experimento se trabajó con un medidor de flujo másico de gas por efecto térmico.

Se utilizó un reactor tubular de lecho fijo de cuarzo de 12 mm de diámetro interno y 185 mm de longitud. En dicho lecho se introduce la muestra sólida (1 g en todos los casos) que va a ser evaluada como material desulfurante del gas. El reactor está situado en el interior de un horno eléctrico, cilíndrico y de acero refractario. En el reactor se introduce un termopar de tipo K que permite conocer la temperatura dentro del lecho a lo largo del experimento. Los gases de salida pasan por un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (CG/TCD), que permite el análisis en continuo de la composición del gas. Todos los experimentos tienen la misma duración.

3.3 Procedimiento experimental

En este apartado se describe el procedimiento seguido en la realización de los experimentos, así como en los análisis realizados a los productos para su caracterización. Antes de la realización de los experimentos se desarrollaron diseños de experimentos con la finalidad de obtener la mayor información posible de estos. En este apartado, se muestra dicha planificación para los tres procesos de pirólisis y gasificación llevados a cabo.

3.3.1 Procedimiento experimental en la planta de laboratorio con reactor de lecho agitado mecánicamente

El primer paso para la realización de los experimentos es la preparación de la alimentación. En esta planta experimental se llevaron a cabo experimentos con HC-Canadá, con HH-Canadá y con mezclas preparadas al 50% en peso de ambas harinas. Dado que la alimentación fue por cargas, no se realizaron operaciones de molienda ni tamizado del material, sino que se trabajó con el material tal cual había sido recibido. Además de los experimentos realizados con HH-Canadá, HC-Canadá y 50% en peso de ambos materiales, se realizaron dos experimentos adicionales en los que se usó arena como material inerte.

A continuación, dado que los rendimientos a líquido y a sólido se calculan por diferencia de pesada entre el peso antes y después del experimento, se pesan cuidadosamente los elementos de la planta (reactor, condensador y filtro de algodón).

Tras pesarlo, se coloca el material (aproximadamente 200 g., ver cantidades exactas en la Tabla 3.7) pirolizar en el interior del reactor. Las uniones roscadas del reactor son untadas con grasa de grafito para evitar fugas. Entonces se cierra el reactor de modo que la tapa del reactor se une de manera roscada al cuerpo del reactor. Las paletas, que están acopladas en la tapa del reactor, quedan entonces en contacto con el material sólido. El tubo por el que los vapores salen del reactor (tubo rígido fabricado en acero inoxidable), se une al reactor. Seguidamente el reactor se coloca dentro del horno y se une el motor al eje de las paletas que atraviesa la tapa del reactor. Se conectan los termopares (un termopar fijo dentro del reactor, a 5 cm. del lecho y otro que se coloca dentro del horno).

Tras engrasar las roscas de las tapas superior e inferior del condensador, este se coloca verticalmente dentro de un contenedor. Se unen la salida del tubo de gases que provienen del reactor con el tubo de entrada al condensador. Y, mediante un tubo flexible, se conecta la salida del condensador al filtro de algodón. Tras atravesar el filtro, dado el bajo caudal de gas producido, este flujo de gas se emite a la atmósfera.

Un paso muy importante en la preparación de la planta es evitar, en la medida de lo posible, las fugas de calor. Por ese motivo, antes de comenzar con los experimentos se tienen que aislar los posibles huecos que haya en el horno, para ello se utiliza fibra de vidrio de alta resistencia térmica. Por otro lado, para evitar que los vapores condensen en el tubo de salida del reactor, antes de llegar al condensador, se envuelve todo el tubo con fibra de vidrio, intentando que permanezca a la temperatura más alta posible. De esta manera, cuando el gas atraviesa el tubo y entra en el condensador, sufre un choque térmico que facilita su condensación. Este choque térmico se debe a que dentro del contenedor donde se aloja el condensador y rodeando a este, se coloca un baño de agua y hielo con la intención de bajar la temperatura para que condensen la mayor cantidad de vapores posible.

Por último se conectan el motor que regula el giro de las paletas, se fija la velocidad de las paletas deseada para el experimento, se conectan los termopares al sistema de adquisición de datos y tras fijar el voltaje, se conectan las dos fuentes de energía. Regulando estos voltímetros (entre 80 y 140 V) se regula la velocidad de calentamiento de las dos resistencias que rodean al reactor.

En la Figura 3.25 se puede ver la planta una vez montada y lista para realizar el experimento.



Figura 3.25. Planta experimental con reactor de lecho agitado mecánicamente.

La temperatura inicial de los experimentos fue función de la temperatura ambiente en el laboratorio, sin embargo, los experimentos tenían la duración equivalente al tiempo que le costaba al reactor alcanzar los 500 °C. Es decir, la temperatura final del experimento fue 500 °C, y la duración de cada experimento fue función de la velocidad de calentamiento en cada uno de los experimentos.

3.3.1.1 Determinación de la distribución a productos

Una vez acabado el experimento se calcula el rendimiento a los productos de pirólisis: rendimiento a *char* (η_{char}), rendimiento a líquido (η_{liq}) y rendimiento a gas (η_{gas}). Los rendimientos a los productos se definen como la cantidad total de masa generada de cada producto por unidad de masa de sólido alimentada (base húmeda y con cenizas) (Ecuación 3.1). Como se ha comentado anteriormente, la masa de *char* y líquido producidos se calculan por diferencia de pesada de los equipos donde se recogen entre el final y el principio del experimento. El rendimiento a gas se halla por diferencia.

$$\eta_{producto} (\%) = \frac{m_{producto}}{m_{sólido}} * 100 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde:

- η_{producto} : rendimiento másico a cada producto sobre masa de sólido alimentado, %.
- m_{producto} : masa de producto generada en el experimento, g.
- $m_{\text{sólido}}$: masa de sólido que ha sido alimentado al reactor, g.
- η_{liq} : rendimiento másico a líquido sobre masa de sólido alimentado, %.
- η_{char} : rendimiento másico a *char* sobre masa de sólido alimentado, %.
- η_{gas} : rendimiento másico a gas sobre masa de sólido alimentado, %.

Sin embargo, en los procesos de pirólisis, el rendimiento a productos se puede definir también como la cantidad total de masa (libre de cenizas y humedad) generada de cada producto por unidad de masa de sólido alimentada (base libre de cenizas y humedad) (Ecuación 3.2).

$$\eta_{\text{producto}} (\% \text{ d.a.f.}) = \frac{m_{\text{producto}} (\text{d.a.f.})}{m_{\text{sólido}} (\text{d.a.f.})} * 100 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde:

- $\eta_{\text{producto}} (\% \text{ d.a.f.})$: rendimiento másico a cada producto sobre masa de sólido alimentado en base libre de cenizas y humedad.
- $m_{\text{producto}} (\text{d.a.f.})$: masa de producto generada en el experimento libre de cenizas y humedad, g.
- $m_{\text{sólido}} (\text{d.a.f.})$: masa de sólido que ha sido alimentado al reactor en base libre de cenizas y humedad, g.

3.3.1.2 Determinación de propiedades del *char*

Se analizaron algunas de las propiedades del *char*, tal y como se describe a continuación. Se realizaron análisis elementales (ver 3.2.4.1) y de poder calorífico (ver apartado 3.2.4.3) a cada una de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos. El contenido en cenizas del *char* y el análisis de la superficie específica, se analizaron sólo para alguna de las muestras de *char* obtenidas en los

experimentos, debido a que estas muestras de *char* se usaron posteriormente en experimentos para analizar su poder de retención de azufre.

La determinación de las cenizas presentes en el *char* se llevó a cabo de acuerdo a la norma UNE 32-004-84, para la determinación de cenizas en combustibles sólidos de origen mineral. Para ello, se controló por pesada la pérdida de masa del *char* tras ser sometido a un calentamiento hasta 815 °C en la mufla. Así, el porcentaje de cenizas (Cen) en el *char* se calculó de acuerdo a la Ecuación 3.3.

$$\text{Cen}(\%) = \frac{m_{\text{char}}^f}{m_{\text{char}}^i} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde:

- Cen: contenido en cenizas del *char*, % en peso.
- m_{char}^i : masa de muestra de *char* inicial introducida en la mufla, g.
- m_{char}^f : masa de muestra final obtenida tras el calentamiento en la mufla, g.

Los análisis para determinar la superficie específica del *char* fueron realizados mediante el método B.E.T. en un analizador automático (Micrometrics TriStar) disponible en el laboratorio del GPT.

3.3.1.3 Determinación de propiedades del líquido

Una vez recogido el líquido contenido en el condensador, se observó que contenía dos fases, una fase más viscosa (fase orgánica) de un color marrón oscuro y una fase más densa que parecía contener mayor concentración de agua (fase acuosa). Para intentar separar lo más fielmente esas dos fases, se llevó a cabo un proceso de decantación seguido de una separación en un sistema de centrifugado, manteniendo las muestras a 4500 rpm durante 30 minutos. Tras recoger ambas fases líquidas por separado, se realizaron los siguientes análisis: análisis elemental y contenido en agua (mediante Karl Fischer) a cada una de ellas y se realizaron análisis de poder calorífico (mediante bomba calorimétrica) a las muestras de las fases orgánicas obtenidas en los experimentos.

Por último se llevaron a cabo análisis cualitativos de la composición de ambas fases: fase orgánica y fase acuosa.

Dadas las características de cada fase, se realizó un tratamiento previo antes de los análisis en el GC-MS.

Las muestras de la fase orgánica mostraban alta viscosidad, por lo que en primer lugar se filtraron mediante filtro de jeringa con prefiltro de microfibra de vidrio de 0,45 μm . Todos los posibles sólidos suspendidos en la muestra de fase orgánica se retuvieron en dicho filtro. No se retuvo ninguno de los compuestos que se identificaron por cromatografía. Esto último se comprobó realizando un análisis a una misma muestra antes y después de ser filtrada; en ambos cromatogramas se identificaron la misma cantidad de picos y de la misma intensidad. Dado que la alta viscosidad de las muestras no era adecuada para someterlas directamente a un análisis cromatográfico, estas muestras fueron diluidas. Las diluciones preparadas fueron de 50 μm de muestra en 950 μl de tetrahidrofurano (THF). Tras este pretratamiento, todas las muestras correspondientes a las fases orgánicas se analizaron para conocer su composición mediante el método para muestras no polares mostrado en el apartado 3.2.4.7.

Las muestras correspondientes a la fase acuosa del líquido obtenido en los experimentos, mostraba sólidos en suspensión. Por ese motivo, también estas muestras fueron filtradas mediante filtro de jeringa con prefiltro de microfibra de vidrio de 0,45 μm . Se realizó la misma prueba para comprobar que ninguno de los compuestos eludibles por cromatografía quedaba retenido. Tras el filtrado y, debido a la alta concentración de agua en las muestras que hacía inviable el análisis, se realizaron diluciones en disolvente (200 μl de fase acuosa en 800 μl de THF). Tras la preparación y acondicionamiento de las muestras, se analizaron mediante el método para muestras polares mostrado en el apartado 3.2.4.7.

3.3.2 Procedimiento experimental en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado

En primer lugar se procedió a preparar la alimentación. En esta planta piloto de lecho fluidizado se realizaron 4 experimentos. En 3 de ellos la alimentación utilizada fue H-Brasil, es decir, harinas de carne y hueso (tal como se explicó en el

apartado 3.1) y en uno de los cuatro experimentos se utilizó HC-Brasil, es decir, harinas de carne. Debido a que las harinas de carne y hueso fueron suministradas de manera conjunta, para obtener la fracción de HC-Brasil, se realizaron operaciones de tamizado. Durante la caracterización de las harinas, se había llevado a cabo un estudio granulométrico, a partir del cual se conocían los diámetros de partícula de la HC-Brasil y los de las HH-Brasil. Por lo tanto, tomando como base este estudio, se procedió a tamizar las H-Brasil, mediante tamices de diámetro de luz adecuado, para obtener la separación de ambas harinas. Se puede observar el procedimiento de separación por tamizado en la imagen de la Figura 3.26.



Figura 3.26. Procedimiento de tamizado para la separación de HC-Brasil.

Antes de comenzar el experimento, se procede a calibrar el tornillo sin fin, con dos objetivos: el primer objetivo es verificar que la alimentación se lleva a cabo de manera lineal y el segundo objetivo es intentar alimentar una cantidad lo más aproximada posible a la deseada. Los resultados de la calibración son bastante representativos del comportamiento de este material.

En primer lugar, se realizó la calibración del tornillo usando como sólido las H-Brasil. Se estudió el comportamiento del tornillo para tres frecuencias de giro distintas, 15 Hz, 30 Hz y 60 Hz, correspondientes a tres velocidades de giro del tornillo, 430 r.p.m., 860 r.p.m. y 1720 r.p.m. En la Figura 3.27 se observan los resultados obtenidos de este estudio. En todos los casos, la alimentación del sólido se corresponde con un flujo de sólido constante. Sin embargo, cuando la frecuencia del tornillo fue de 30 Hz, la cantidad alimentada fue de aproximadamente 1,5 veces la que se alimentó con una frecuencia de 15 Hz. Además, al duplicar la frecuencia

de giro del tornillo (pasando de 30 a 60 Hz), la cantidad de sólido alimentado fue más del doble. Esto parece indicar que el caudal de harinas no aumenta linealmente con la frecuencia de giro del tornillo, sino que, debido a la grasa contenida en este material, su comportamiento es variable y a veces no predecible.

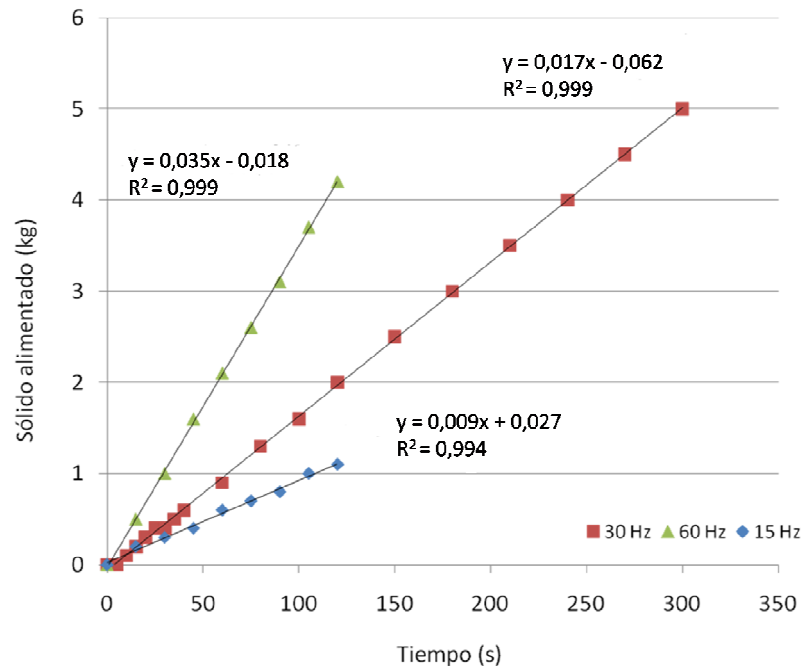


Figura 3.27. Calibrado del tornillo de alimentación.

Además de calibrar el tornillo para conocer el caudal de harinas cárnicas utilizado, se calibró el tornillo para la muestra a la que se le quitó la fracción ósea, es decir la muestra HC-Brasil. Los resultados mostraron que para la misma frecuencia de giro del tornillo, la cantidad de HC-Brasil alimentada era menor que la cantidad de H-Brasil alimentada. Estas diferencias se hacían más grandes conforme mayor fue la velocidad de giro del tornillo, alcanzando hasta un 16% en peso de diferencia de sólido alimentado para una frecuencia de 30 Hz. Lo que parece indicar que la fracción ósea ayuda en la alimentación del material hacia el lecho.

Una vez preparada la alimentación, se pesa y así por diferencia entre lo introducido y el sólido que no ha sido alimentado al final del experimento, se conoce la cantidad de sólido alimentado. Se introduce a la tolva de alimentación e inmediatamente se conectan las paletas, para evitar que las harinas se apelmacen dentro de la tolva.

Durante los experimentos se utilizó arena (SiO_2) como material inerte coadyuvante para ayudar a la fluidización del lecho. En los 4 experimentos se usó el mismo tipo de arena, de dos diámetros de partícula distintos, 300 y 500 μm .

A continuación se aísla térmicamente la salida del reactor y los ciclones con el fin de evitar que parte de los vapores condensen. Y al mismo tiempo, conectar los termopares y los medidores de presión al sistema informático de adquisición de datos Novus Field Chart 1.7.7 y regular el caudal de aire utilizado. Este caudal de aire se consigue mediante una bomba soplante. El caudal de aire atraviesa un medidor de flujo volumétrico y este caudal se regula mediante una válvula de estrangulación. El caudal de aire alimentado fue el necesario para estabilizar los parámetros de presión y temperatura en el lecho (alrededor de 500 °C), es decir, no se calculó a priori. Posteriormente, conociendo el rango del caudal de aire de trabajo se calculó las relaciones estequiométricas con las que se había trabajado 0,18 y 0,26.

El reactor es autotérmico, pero para poder alcanzar la temperatura inicial, se coloca carbón vegetal debajo del lecho (debajo de la placa distribidora) y se quema. Una vez que el carbón empieza a arder, se cierra el lecho (mediante tornillos roscados) y se introduce una cantidad de arena pesada por la parte superior del lecho. La placa distribidora actúa inicialmente de soporte de esta arena, evitando que apague el carbón. Inmediatamente se cierra la tapa superior del lecho. Quemando el carbón vegetal, la arena se calienta y, es cuando esta arena alcanza la temperatura determinada (medida con los termopares del lecho) para llevar a cabo el experimento, cuando se empieza a alimentar la biomasa.

La planta trabaja con una pequeña diferencia de presión (medida como la diferencia entre el valor dado encima del lecho y debajo del lecho, P_6-P_2 según la Figura 3.18). Si la diferencia de presión es negativa ($P_2 \gg P_6$), las harinas alimentadas salen arrastradas del lecho y no tienen suficiente tiempo para reaccionar, es decir, el tiempo de residencia del sólido en el lecho es demasiado pequeño. Si la diferencia de presión es demasiado elevada, el lecho se apelmaza y pasa a ser un lecho fijo. Podría ocurrir incluso que el gas sufriera un retroceso y avanzara por el tornillo, lo cual no es conveniente. Por lo tanto, se intentó buscar una diferencia de presión positiva, suficiente para mantener el lecho fluidizado y arrastrar los gases generados hacia los ciclones. En los ciclones se separa el carbón,

por eso también es importante un control exhaustivo de la presión. Si la presión fuera demasiado alta el gas atravesaría los ciclones demasiado rápido para que estos cumplieran su función de separación de las partículas de menor tamaño de manera eficaz, e iría directamente a la cámara de condensación y separación del líquido. Como las cenizas se mojarían en el scrubber, dentro de la cámara aumentarían de peso y finalmente serían recogidas en el bidón donde se recolecta la fracción acuosa del líquido condensado. Por lo tanto, hubo que controlar la presión de manera que fuera suficiente para arrastrar los gases pero no el carbón, ya que este debe de precipitar en los ciclones.

La presión se controla mediante una válvula de estrangulación colocada justo antes de la cámara de combustión. Si la válvula está abierta, la presión de trabajo es la presión atmosférica y conforme se va cerrando la válvula, se va estrangulando el flujo, por lo tanto, va aumentando la presión.

Existen varias maneras de comprobar que se está trabajando a la presión adecuada, comprobar que no sale sólido con la fracción acuosa, comprobar que no hay una elevada presión en los tanques donde se acumulan los sólidos o bien, comprobar que en el lecho se tiene la presión necesaria de entre 12 y 20 cm de H₂O (117,7-196,1 Pa). En el apartado correspondiente a la planificación de estos experimentos, se muestra un ejemplo del control de la presión en esta planta (apartado 3.4.2.).

En la Figura 3.28 se puede ver la planta una vez montada y lista para realizar el experimento.



Figura 3.28. Planta piloto con reactor de lecho fluidizado.

3.3.2.1 Determinación de la distribución a productos

Una vez terminado el experimento, se desmontan las distintas partes de la planta y se recogen los productos, sólido o *char*, y fracción orgánica del líquido de pirólisis (bio-oil). Si ha quedado algo dentro de la tolva de alimentación o bien dentro del tornillo se recoge y se pesa. De esta manera se puede conocer el rendimiento a sólido obtenido en los experimentos. Fue imposible recoger la fracción acuosa al final de cada experimento, sin embargo, al finalizar la serie de experimentos, se recogió una muestra de este líquido, que contenía una mezcla de los líquidos generados en los 4 experimentos. A pesar de intentar recoger todo el bio-oil producido, no se puede asegurar que se recogiera todo debido a que dada su viscosidad, puede haberse quedado pegado en las partes internas del sistema de separación de fases. Por ese motivo, el rendimiento a líquido (bio-oil + fracción acuosa) no pudo determinarse de manera fiable. No se pudo medir el caudal de gas ni recoger ninguna muestra de este gas para analizarlo debido a que el montaje de la planta no lo permitió, por lo tanto no pudo determinarse el rendimiento a gas.

Para conocer el rendimiento a *char* se aplica la ecuación (Ec. 3.2) del apartado 3.3.1.1.

3.3.2.2 Determinación de las propiedades del *char*

Se analizaron algunas de las propiedades del residuo sólido. Se realizaron análisis elemental, inmediato y análisis de la composición de las cenizas de esos *char*s en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC). También se analizó la humedad de estas muestras. El poder calorífico superior de estas muestras se determinó mediante la bomba calorimétrica indicada en el apartado 3.2.4.3. Y por último, debido a que el *char* producido en algunos de estos experimentos se usó posteriormente para evaluar su poder de retención de azufre, se analizaron las superficies específicas de estos *char*s tal como se explica en el apartado 4.3 mediante BET.

3.3.2.3 Determinación de las propiedades del líquido

Como se ha explicado anteriormente, se recogieron dos tipos de líquido, el bio-oil o fase orgánica y la fase acuosa. Se obtuvieron cuatro muestras de bio-oil correspondientes a cada uno de los 4 experimentos desarrollados, sin embargo, sólo se recogió una única muestra de fase acuosa, compuesta por la suma de las fases acuosas producidas en los 4 experimentos.

Las fases orgánicas tenían un color marrón oscuro, un olor desagradable y un aspecto muy viscoso. La fase acuosa era transparente, de color amarillento y con un olor muy intenso y desagradable.

Las propiedades analizadas en el líquido fueron: homogeneidad de cada fase, análisis cualitativo de la composición de cada fase orgánica. Para analizar la homogeneidad de las muestras, cada una de las fases orgánicas y la fase acuosa fueron sometidas a un proceso de centrifugado, manteniendo las muestras a una velocidad de giro de 4500 r.p.m. durante 30 minutos. Tras lo cual se observó que en las muestras de fases orgánicas no había fase acuosa y a la inversa, es decir, las fases se habían separado por completo tras el sistema de lavado de vapores y centrifugado de líquido, acoplado en la misma planta piloto. Además se realizaron los siguientes análisis a ambas fases por separado para analizar las propiedades físico-químicas de las muestras: análisis elemental, contenido en agua, poder calorífico (siendo no detectable en la muestra de la fase acuosa debido a su alto contenido en agua), determinación del contenido en sólidos, densidad, pH, viscosidad, todos ellos llevados a cabo con los mismos equipos que los utilizados en

el análisis del líquido obtenido en la pirólisis de harinas en lecho agitado mecánicamente, salvo el análisis elemental que se llevó a cabo en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza.

Una parte importante de la caracterización del líquido fueron los análisis cualitativos para conocer la composición de las muestras de bio-oil. Para ello, se llevaron a cabo análisis por cromatografía de gases siguiendo el método para muestras no polares descrito en el apartado 3.2.4.7. Pero antes, debido a su alta viscosidad, no apropiada para los análisis en columna capilar, los bio-oils se disolvieron en tetrahidrofurano (50 μ l de bio-oil en 1 ml de THF). Además, antes de los análisis, también se llevó a cabo la sililación de las muestras con el reactivo N,O Bis(trimetilsilyl)trifluoroacetamida ($C_8H_{18}F_3NOSi_2$). Algunos autores realizan una sililación previa de la mezcla para conseguir una mejor elución de algunos compuestos, como los ácidos grasos (Oasmaa y cols., 2003b). Se han realizado análisis cromatográficos mediante GC-MS con sililación previa de la muestra para mejorar el análisis cualitativo de la composición del bio-oil. La reacción de sililación consiste básicamente en la sustitución de los átomos de O, N o S que estén combinados con H por el grupo $Si(CH_3)_3$. Los compuestos sililados reducen su polaridad y/o su punto de ebullición, con lo que se consigue una mejor resolución cromatográfica.

Por último se realizó un estudio más detallado con el objetivo de caracterizar estas muestras de bio-oil (fases orgánicas) en profundidad. Por ello, se llevaron a cabo los correspondientes fraccionamientos con disolventes siguiendo el método desarrollado por Oasmaa y Peacocke (2010). Este método consiste en el fraccionamiento de una muestra líquida con varios disolventes. En primer lugar, 3 g. de la muestra a analizar se lava con 30 ml de agua. Esta mezcla se coloca en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, lo que facilita la disolución en agua de los compuestos polares. Tras esto, se separan por decantación la fase soluble en agua (WS) y la fase insoluble en agua (WIS). La fase WIS se seca manteniéndola en un horno a 40 °C durante 24 horas y se calcula su proporción por diferencia de peso en la muestra inicial. Los compuestos presentes en la fracción WS, se separan mediante lavados consecutivos con dos disolventes, dietileter ($C_2H_5-O-C_2H_5$) y diclorometano (CH_2Cl_2). A las fases extraídas con dichos disolventes se les nombra con las siglas (ES) y (EIS), respectivamente. La fase ES se deja bajo campana hasta que el disolvente se evapora y, por diferencia de pesada se conoce el porcentaje de

compuestos, presentes en la muestra de bio-oil, solubles en el éter. El contenido en compuestos insolubles en éter (EIS) se calcula por diferencia de la siguiente manera (EIS = 100 - Agua - WIS - ES).

La fracción EIS se recoge tras colocarla en un rotavapor para evaporar el CH_2Cl_2 . La evaporación de este disolvente se lleva a cabo a una temperatura de 60 °C y con un vacío de 0,05 bar. Tras esto, ambas fracciones permanecen en estufa a 40 °C durante 24 horas.

Cada una de las fases se analiza mediante el método descrito para muestras no polares en el apartado 3.2.4.7. Pero antes de realizar estos análisis, todas las muestras fueron disueltas en disolventes apropiados y además fueron sometidas a un proceso de sililación. Las fracciones WIS y ES fueron disueltas en CH_2Cl_2 (50 μl de muestra en 1 ml de disolvente) y las fracciones EIS fueron disueltas en THF, en la misma proporción que las anteriores.

3.3.3 Procedimiento experimental en la planta de laboratorio con reactor de lecho fluidizado

El primer paso para la realización de los experimentos de co-gasificación es la preparación de la alimentación.

Inicialmente se intentaron realizar experimentos de gasificación de harinas cárnicas, sin embargo, debido al carácter “pegajoso” de las harinas (debido a su contenido en grasa), no se consiguió llevar a cabo ningún experimento de gasificación de harinas. De la misma manera se realizaron experimentos con 80% en peso de harinas y 20% en peso de hulla, con 50% en peso de harinas y 50% en peso de hulla y con 20, 10 y 5% en peso de harinas. A pesar de que en algunos casos se consiguió alimentar las harinas al reactor, ninguno de los experimentos pudo ser repetido con fiabilidad. Por ese motivo, se decidió co-gasificar una mezcla de 1% en peso de harinas con 99% en peso de hulla.

Se fija la cantidad de gas que va a ser utilizado como agente gasificante. En todos los experimentos se ha utilizado la misma cantidad de arena (300 g) como agente coadyuvante. Una vez conectado el caudal de gas, se introduce la arena por la parte superior del reactor. Tras esto, se procede a cerrar el reactor.

Para poder determinar posteriormente la distribución de los productos obtenidos, es necesario pesar los elementos de la planta (pote lateral, “*char pot*”, condensadores, filtro de algodón y filtro de papel) antes de cada experimento. Dado que los rendimientos a líquido y a sólido se calculan por diferencia de pesada entre el peso antes y después del experimento.

Las uniones del sistema de condensación de vidrio son selladas con grasa, apta para trabajar a altas temperaturas, para evitar fugas. Se conectan los termopares y se cierra el horno que suministrará calor al reactor.

Mediante un tubo flexible, se conecta la salida del filtro de papel a un contador de gases que permite conocer el caudal de gas de salida del reactor. Tras atravesar el contador volumétrico se analiza el gas mediante el cromatógrafo de gases. El caudal de gas de salida, puede calcularse también mediante la composición del gas determinada en este análisis cromatográfico. Finalmente, el gas se emite a la atmósfera.

Un paso muy importante en la preparación de la planta es evitar, en la medida de lo posible, las fugas de calor. Por ese motivo, antes de comenzar con los experimentos se tienen que aislar los focos de posibles fugas de calor mediante fibra de vidrio de alta resistencia térmica. Por otro lado, para evitar que los vapores condensen en el tubo de salida del reactor, antes de llegar al sistema de condensación del líquido, se envuelve todo el tubo con fibra de vidrio, intentando que permanezca a la temperatura más alta posible. De esta manera, cuando el gas atraviesa el tubo y entra en el condensador, sufre un choque térmico que facilita su condensación. Este choque térmico se debe a que dentro del contenedor se coloca un baño de agua y hielo con la intención de bajar la temperatura para que condensen la mayor cantidad de vapores posible.

Al comienzo de cada experimento se prepara una mezcla de ambos sólidos en la proporción deseada. La cantidad de mezcla preparada es de aproximadamente 1 kg en todos los casos. La cantidad de masa introducida en la tolva puede afectar a la capacidad de alimentar las harinas al reactor, por ese motivo la mezcla preparada y depositada en la tolva fue similar en todos los experimentos. La mezcla sólida se coloca en la tolva justo antes de comenzar el experimento, para evitar, en la medida de lo posible que esta mezcla sólida se caliente y aumente el carácter “pegajoso” de las harinas. A continuación, y antes de proceder a la alimentación

del sólido, se determina la velocidad de giro del tornillo necesaria para alimentar la cantidad de sólido deseada. La calibración del tornillo, para tener seguridad de que este alimenta la cantidad deseada, se lleva a cabo antes de conectar la tolva al reactor. Por último se fija la velocidad de giro del tornillo y se conectan el motor que regula el giro del tornillo “sin fin”.

Se conecta el horno y en el controlador de temperatura se fija la temperatura de trabajo y se espera hasta que los termopares indican que se ha alcanzado dicha temperatura en el lecho para comenzar con el experimento.

Para establecer la duración de los experimentos se realizaron experimentos previos en los que se estudió la composición del gas en función del tiempo. En la Figura 3.29 se muestra la composición del gas producto obtenido en un experimento de co-gasificación de harinas (1% en peso de H-España) con hulla, llevado a cabo a 800 °C y con una relación estequiométrica (RE) de 0,35. En la gráfica se muestran todos los gases menos nitrógeno. Se puede observar que a partir de los 50 minutos de experimento, la composición del gas no cambia significativamente con el tiempo. Por ese motivo, se estableció la duración de cada experimento en 105 minutos (Casarosa y cols. 2011c), para asegurar que se trabajó en el estado estacionario.

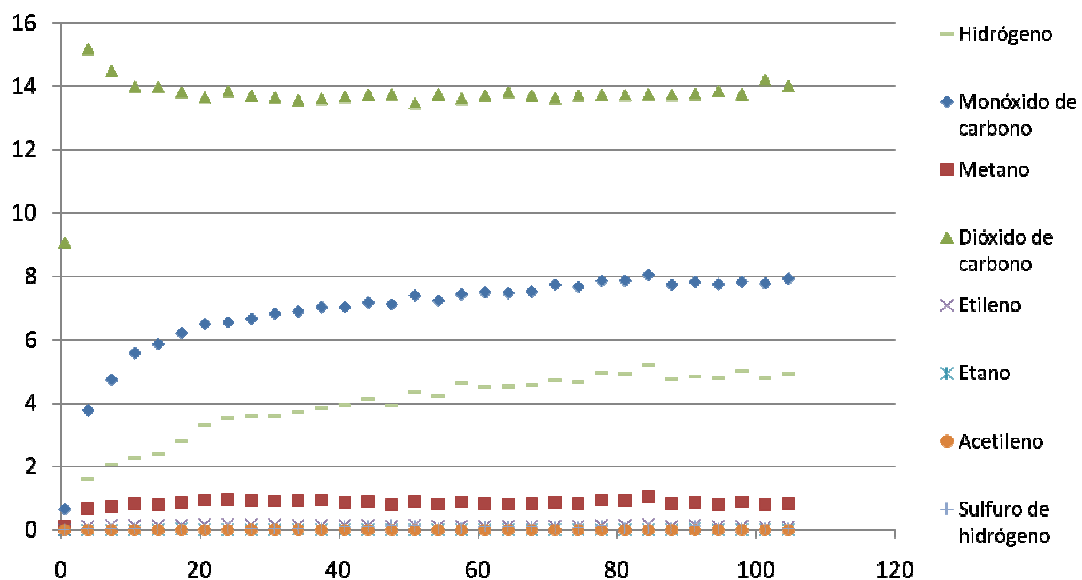


Figura 3.29. Evolución de la composición del gas producto con el tiempo para un experimento de co-gasificación de hulla con 1% en peso de H-España, a 800 °C y con una RE = 0,35.

Tras finalizar cada experimento se recogen los productos. En la recuperación de la fase líquida se utiliza isopropanol como disolvente. La mezcla formada por agua, alquitranes y una cantidad conocida de isopropanol se filtra en vacío. El sólido retenido es residuo sólido carbono. El líquido obtenido tras la filtración se analiza utilizando el valorador Karl-Fischer para conocer la cantidad de agua en la fase líquida. El alquitrán retenido en los condensadores se obtiene por diferencia. La cantidad total de alquitranes producida es la suma de las cantidades de alquitrán retenidas en la boquilla, el alquitrán recogido en los condensadores y el alquitrán retenido en los filtros (principalmente en el filtro de algodón).

3.3.3.1 Determinación de la distribución a productos

Una vez acabado el experimento se calcula el rendimiento a los productos: rendimiento a *char* (η_{char}), rendimiento a líquido (η_{liq}) y rendimiento a gas (η_{gas}). Los rendimientos a los productos se definen como la cantidad total de masa generada de cada producto por unidad de masa de sólido alimentada (base húmeda y con cenizas) tal como aparece explicado en la ecuación 3.1. Como se ha comentado anteriormente, la masa de *char* y líquido producidos se calculan por diferencia de pesada de los equipos donde se recogen entre el final y el principio del experimento. La masa de gas producida se determina mediante el volumen de gas producido, calculado con los datos obtenidos de los análisis cromatográficos, y mediante la densidad de este gas. La densidad del gas se calcula conociendo la composición molar del gas obtenido en los experimentos.

3.3.3.2 Determinación de propiedades del gas

Para caracterizar el gas producto de la co-gasificación de harinas cárnicas con carbón, se analizó su composición química. Mediante el análisis cromatográfico del gas, pudo determinarse la concentración (en % en volumen) de los componentes del producto gaseoso y su evolución con el tiempo.

Conociendo la composición del gas, se calculó el poder calorífico inferior del gas producto como una media ponderada de los poderes caloríficos de los siguientes gases: H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ y C₂H₂.

Por último, se calculó el rendimiento energético a gas (%). Dicho rendimiento energético se define como:

$$\eta_{energ.} = \frac{y_{gas} \cdot PCI_{gas}}{PCI_{sólido}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde:

PCI_{gas} es el poder calorífico inferior del gas (KJ/m³ NTP);

$PCI_{sólido}$ es el poder calorífico inferior de la mezcla sólida alimentada (KJ/kg (sin cenizas));

$$y_{gas} = \frac{Q_{gas}}{Q_{sólido} \cdot (1 - x_{ceniza})} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Q_{gas} es el caudal de gas (m³ NTP/h);

$Q_{sólido}$ es el caudal de sólido alimentado (kg/h);

X_{ceniza} es la concentración de cenizas en el sólido (tanto por uno).

3.3.3.3 Determinación de propiedades del *char*

Se analizó el poder calorífico de cada una de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos.

3.3.3.4 Determinación de propiedades del líquido

Para caracterizar el líquido obtenido en el proceso, se analizó el contenido en agua de cada una de las muestras obtenidas y su poder calorífico. Además se analizó la composición del líquido mediante cromatografía de gases (MS/FID GC). Se realizaron análisis cualitativos de estas muestras para conocer qué compuestos forman parte de las muestras. Además de los análisis cualitativos, se estudió la composición cuantitativa de algunos compuestos en estas muestras (naftaleno, fenantreno, fluoreno y antraceno). Todas las muestras se analizaron para conocer su composición mediante el método para muestras polares mostrado en el apartado 3.2.4.7.

3.3.4 Procedimiento experimental en la planta de laboratorio con reactor de lecho fijo

Para llevar a cabo los experimentos en los que se evalúa la capacidad de adsorción de H_2S de distintas muestras de cenizas (procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas) se procede de la siguiente manera. En todos los experimentos se introduce un gramo de material (cenizas) en el reactor, salvo en los experimentos “blanco” (que se llevan a cabo en las mismas condiciones de operación pero sin introducir ningún lecho en el reactor). El reactor se introduce en el interior del horno y se conectan las correspondientes entradas y salida del gas. Antes de llevar a cabo cada experimento, se hace pasar nitrógeno para asegurarnos una atmósfera inerte, de tal manera que se mantiene el caudal de nitrógeno hasta que el horno alcanza la temperatura fijada para llevar a cabo el experimento. Una vez alcanzada la temperatura necesaria, comienza a pasar el flujo de gas patrón.

Los gases de salida del reactor atraviesan un cromatógrafo de gases, mediante el cual se conoce la composición de dicha corriente.

Los resultados obtenidos en los experimentos se expresan como % de azufre (S) retenido frente al tiempo. En todos los experimentos se realizó además del experimento con el material sólido dentro del lecho, experimentos “testigo” sin lecho, llamados experimentos “blanco”. Así, el % de S retenido se referencia a la concentración de S en dicho experimento “blanco” tal como se explica a continuación.

El caudal de gas patrón introducido es 50 mL NTP/min de los cuales, un 58,6% es nitrógeno, por lo tanto, el caudal de N_2 introducido es:

$$Q_{N_2} = 50 \times 0,586 = 29,3 \text{ ml NTP/min} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Dado que se considera que el nitrógeno es inerte en el proceso, saldrá del reactor el mismo caudal de nitrógeno que el de entrada. La composición del gas de salida se analiza en continuo mediante un cromatógrafo de gases, por lo tanto es conocida. Se calcula el caudal total de gases a la salida como:

$$Q_{salida} = \frac{29,3}{(\%N_2)_{salida}} \quad (\text{ml NTP/min}) \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Conociendo el caudal de gas de salida se puede conocer el caudal másico del gas H₂S como:

$$\dot{m}_S = \frac{Q_{salida} \left[\frac{\text{ml NTP}}{\text{min}} \right] * (\%H_2S)_{salida}}{22,4 \left[\frac{\text{mmol}}{\text{mLN}} \right]} * 34,06 \left[\frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right] \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Tomando como referencia el caudal de gas H₂S que sale tras un experimento en blanco, se calcula el % de retención de S como:

$$\% \text{Retención S} = \frac{(\dot{m}_S)_{\text{blanco}} - (\dot{m}_S)_{\text{muestra}}}{(\dot{m}_S)_{\text{blanco}}} * 100 \quad (\text{Ec. 3.9})$$

La elección del caudal del gas sintético que atraviesa el lecho fue realizada en función de los resultados que se obtuvieron un estudio previo (Loscos, 2010).

3.4 Planificación experimental

3.4.1 Planificación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente

Para llevar a cabo la planificación de experimentos, se identificaron los parámetros que podían ser variados en la planta experimental (factores). Estos factores fueron los siguientes: potencia de las dos resistencias que calentaban el horno. La cual se regulaba mediante dos reguladores de voltaje. El voltaje, y por lo tanto la potencia de las resistencias está directamente relacionada con la velocidad de calentamiento del lecho. En segundo lugar, tal como se ha descrito en el apartado 3.2.1, el reactor consta de unas paletas cuya agitación podía ser regulada, por ese motivo se decidió estudiar la influencia de la velocidad de agitación de dichas paletas y por último, el tipo de sólido alimentado. Como se ha comentado en el apartado de materiales (apartado 3.1), las harinas de carne y las harinas de

hueso fueron suministradas en sacos individuales. Por eso, en este estudio, se analizó la pirólisis de HC-Canadá, HH-Canadá y de mezclas del 50% en peso de ambos tipos de harinas. En la Tabla 3.9 se muestran los intervalos estudiados para estos factores.

Tabla 3.9. Intervalo de los factores de estudio en los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.

Factores de estudio	Intervalo de estudio
Voltaje suministrado a las resistencias del horno que está relacionado con la velocidad de calentamiento del lecho	80-140 V
Velocidad de giro de las paletas	5,5-22,5 °C/min
Sólido alimentado	130-350 r.p.m.
	HC-Canadá; HH-Canadá; mezclas de 50% de ambos tipos de harinas.

r.p.m. = revoluciones por minuto.

Además se fijó como temperatura final de los experimentos la temperatura de 500 °C. El tiempo de cada experimento estuvo fijado por la velocidad de calentamiento.

Las variables respuesta analizadas en este proceso se describen en la Tabla 3.10. Además de estas variables intrínsecas de los productos, se evaluó cuanta de la energía aportada por las harinas, era recuperada en los productos líquido (fase orgánica) y sólido.

Tabla 3.10. Variables respuesta de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.

Producto	Variable respuesta	Nomenclatura (Unidades)
SÓLIDO	Rendimiento a <i>char</i>	η_{char} (%)
	Poder calorífico superior	PC_{char} (MJ/kg)
GAS	Rendimiento a gas	η_{gas} (%)
LÍQUIDO	Rendimiento a líquido	$\eta_{liquido}$ (%)
	Poder calorífico superior de la fase orgánica	$PC_{f.org.}$ (MJ/kg)
	Distribución de fases	Fase acuosa y fase orgánica (%)
	Análisis elemental de las fases líquidas	-
	Contenido en agua de las fases líquidas	-
	Composición de las fases líquidas	-

Los experimentos se planificaron según un diseño factorial completo 2^n , donde n representa el número de factores, en este caso 3, y con 5 réplicas en el punto central. Este diseño es adecuado para analizar el efecto de los factores sobre las variables respuesta y para identificar las posibles interacciones. Es decir, se realizaron $2^3 + 5 = 13$ experimentos.

Los resultados obtenidos en los experimentos replicados del punto central son utilizados para evaluar el error experimental de la planta y la curvatura, la cual indica si la variable respuesta evoluciona linealmente o no dentro del rango de estudio.

Los resultados experimentales obtenidos para cada variable respuesta han sido analizados por medio del análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% usando el programa comercial Design Expert 7.0.0 Trial. El análisis ANOVA de un diseño factorial completo con réplicas en el punto central permite conocer si los factores, las interacciones entre los factores o la curvatura tienen un efecto significativo en las variables respuesta. Es importante determinar si el efecto de la curvatura es significativo. Si este es significativo, sería necesario llevar a cabo más experimentos en condiciones de operación diferentes que permitieran determinar la evolución de la variable respuesta en los rangos estudiados y averiguar qué factores causan la curvatura. Sin embargo, el análisis ANOVA reveló que no existía curvatura en los intervalos de estudio de las variables. Todos los efectos de los factores sobre las variables fueron efectos lineales. Montgomery, (2005) explica detalladamente las bases del análisis estadístico mediante diseño de experimentos.

Finalmente, analizando los resultados de estos análisis, fue posible identificar las condiciones óptimas de operación para obtener el mayor rendimiento posible de la variable deseada en la región de estudio.

A continuación, en la Tabla 3.11 se muestran las condiciones de operación para los 13 experimentos desarrollados en la pirólisis de harinas cárnicas en el reactor agitado mecánicamente.

Tabla 3.11. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente.

Experim. N°	% HC-Canadá	% HH-Canadá	Voltaje (V)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.)	Sólido alimentado (g)	Temperatura dentro del reactor al comiendo del experimento (°C)
1	0	100	80	5,5	350	209,5	25,5
2	0	100	80	5,9	130	250,6	25,7
3	100	0	80	6,5	350	205,5	56,1
4	50	50	110	12,5	240	206,5	25,2
5	50	50	110	12,5	240	212,5	71,1
6	50	50	110	12,7	240	206,7	70,0
7	50	50	110	12,7	240	202,2	25,3
8	100	0	140	19,9	130	200,6	63,2
9	0	100	140	22,5	350	242,0	86,9
10	100	0	80	6,5	130	200,2	21,3
11	100	0	140	19,5	350	204,2	45,3
12	0	100	140	20,1	130	203,8	60,4
13	50	50	110	12,5	240	200,5	49,1

3.4.2 Planificación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado

Los parámetros de la planta experimental cuyo efecto sobre variables importantes del proceso fueron analizados, son los indicados en la Tabla 3.12. También se estudia el intervalo de estudio de cada parámetro o factor.

Tabla 3.12. Intervalo de los factores de estudio en los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.

Factores de estudio	Intervalo de estudio
Temperatura del lecho	460 - 580 °C
Sólido alimentado	H-Brasil y HC-Brasil

Debido al funcionamiento de la planta, explicado en el apartado 3.3.2., la mayoría de las condiciones de operación se determinaron tras la realización de los experimentos.

Las variables respuesta estudiadas en este proceso se describen en la Tabla 3.13. En estos experimentos, el análisis estadístico de los resultados no fue posible, debido a que, previamente al experimento, debido al funcionamiento de la planta, no se pudo planificar qué valor iba a tomar cada factor.

Tabla 3.13. Variables respuesta de los productos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.

Producto	Variable respuesta	Nomenclatura (Unidades)
SÓLIDO	Rendimiento a <i>char</i>	η_{char} (% d.a.f.)
	Poder calorífico superior	PC_{char} (MJ/kg)
	Composición elemental	-
	Composición inmediata	-
	Composición de las cenizas	-
GAS	Rendimiento a gas	η_{gas} (% d.a.f.)
Bio-oil	Rendimiento a bio-oil	$\eta_{Bio-oil}$ (%d.a.f.)
	Poder calorífico superior	PCS (MJ/kg)
	Homogeneidad	-
	Composición elemental	-
	Composición inmediata	-
	Contenido en agua	-
	Contenido en sólidos	-
	pH	pH
	Densidad	ρ
	Viscosidad	ν
	Composición química	-
	Composición de cada fracción tras el fraccionamiento con disolventes	-
Fase acuosa	Rendimiento a fase acuosa	$\eta_{aq.}$ (%d.a.f.)
	Homogeneidad	-
	Composición elemental	-
	Composición inmediata	-
	Contenido en agua	-
	Contenido en sólidos	-
	pH	pH
	Densidad	ρ
	Viscosidad	ν
Composición	-	

A continuación, en la Tabla 3.14 se indican los experimentos realizados y las condiciones de operación de cada uno de ellos.

Tabla 3.14. Condiciones de operación de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.

Exper. N°	Tipo de sólido alimentado	Temperatura (°C)	Cantidad de sólido alimentado (kg)	Caudal de aire (m ³ NTP/h)	t _{r. gas} (s)	RE	U _f /U _{mf}	Diámetro particular arena (µm)
1	H-Brasil	480	18	12	1,2	0,21	5,1	300
2	H-Brasil	580	18	15	0,9	0,26	2,6	500
3	HC-Brasil	460	18	12	1,3	0,18	4,9	300
4	H-Brasil	490	25	15	1,0	0,24	2,4	500

3.4.3 Planificación de los experimentos de co-gasificación de harinas cárnicas con hulla en un reactor de lecho fluidizado

Para estudiar la influencia de varios factores sobre el proceso de co-gasificación de harinas cárnicas con carbón, se planificaron los experimentos según las técnicas de diseño de experimentos. El diseño de experimentos consistió en un diseño factorial completo 2³ con seis réplicas del punto central, 14 experimentos en total. Los factores estudiados son la temperatura del lecho (T^a), la relación estequiométrica (RE) y el porcentaje másico de harinas cárnicas presente en la mezcla sólido alimentada (% H-España).

En la Tabla 3.15 se muestran los intervalos estudiados para estos factores de estudio.

Tabla 3.15. Intervalo de los factores de estudio en los experimentos de co-gasificación de harina cárnica y hulla en un reactor de lecho fluidizado.

Factores de estudio	Intervalo de estudio
T ^a	800-900 °C
RE	0,25-0,35
% H-España	0-1% en peso

En la Figura 3.30 se muestra un esquema del diseño de experimentos llevado a cabo.

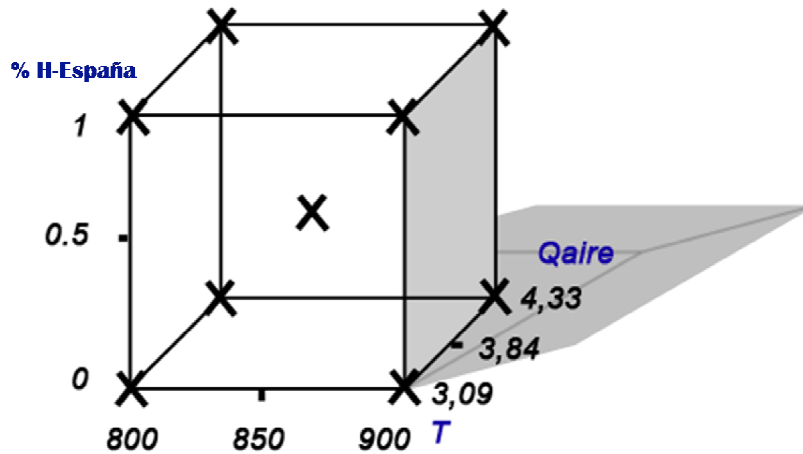


Figura 3.30. Diseño de experimentos.

Las variables respuesta estudiadas se describen en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Variables respuesta de los productos obtenidos en la co-gasificación de harinas y hulla en un reactor de lecho fluidizado.

Producto	Variable respuesta	Nomenclatura (Unidades)
SÓLIDO	Rendimiento a <i>char</i>	η_{char} (%)
	Poder calorífico superior	PC_{char} (MJ/kg)
GAS	Rendimiento a gas	η_{gas} (%)
	Poder calorífico inferior	PC_{gas} (MJ/kg)
	Rendimiento energético a gas	$\eta_{energ.}$ (%)
	Composición del gas	-
LÍQUIDO	Rendimiento a líquido	$\eta_{liquido}$ (%)
	Poder calorífico superior	$PC_{f.liq}$ (MJ/kg)
	Composición de las fases líquidas	-

Una vez fijados los factores y las variables a estudiar, se calculan los parámetros de trabajo del proceso. Se fijó el caudal de sólido alimentado en 1,8 g/min, por lo tanto se calculó el caudal de aire necesario en cada experimento para mantener la RE fijada. En cada uno de los experimentos la temperatura en el freeboard es la misma que la temperatura del lecho. El tiempo de residencia del gas se ha calculado como la relación entre el volumen del lecho (m^3) y el caudal de gas a la salida de la planta (calculado a la temperatura del experimento correspondiente).

Los resultados obtenidos en los experimentos replicados del punto central son utilizados para evaluar el error experimental de la planta y la curvatura, la cual indica si la variable respuesta evoluciona linealmente o no dentro del rango de estudio.

Los resultados experimentales obtenidos para cada variable respuesta han sido analizados por medio del análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 90% usando el programa comercial Design Expert 7.0.0 Trial. El análisis ANOVA de un diseño factorial completo con réplicas en el punto central permite conocer si los factores, las interacciones entre los factores o la curvatura tienen un efecto significativo en las variables respuesta. Es importante determinar si el efecto de la curvatura es significativo. Si este es significativo, sería necesario llevar a cabo más experimentos en condiciones de operación diferentes que permitieran determinar la evolución de la variable respuesta en los rangos estudiados y averiguar qué factores causan la curvatura. Sin embargo, el análisis ANOVA reveló que no existía curvatura en los intervalos de estudio de las variables. Todos los efectos de los factores sobre las variables fueron efectos lineales en el intervalo analizado. Montgomery, (2005) explica detalladamente las bases del análisis estadístico mediante diseño de experimentos.

Tabla 3.17. Condiciones de operación de los experimentos de co-gasificación de harinas y hulla en un reactor de lecho fluidizado.

Experim. N°	T (°C)	Caudal de aire (L NTP/min)	% H- España	RE	U_f/U_{mf}	Tiempo de residencia del gas (s)
A	900	4,33	0	0,35	6,17	1,6
B	800	3,09	0	0,25	4,03	2,3
C	800	3,09	1	0,25	4,03	2,5
D	800	4,33	0	0,35	5,65	1,9
E	900	3,09	1	0,25	4,40	2,2
F	800	4,33	1	0,35	5,65	1,9
G	900	3,09	0	0,25	4,40	2,2
H	900	4,33	1	0,35	6,17	1,7
O	850	3,84	0,5	0,30	5,24	2,1
O	850	3,84	0,5	0,30	5,24	2,0
O	850	3,84	0,5	0,30	5,24	1,9
O	850	3,84	0,5	0,30	5,24	2,0
O	850	3,84	0,5	0,30	5,24	2,1
O	850	3,84	0,5	0,30	5,24	2,1

NTP: condiciones normales de presión y temperatura (0 °C y 1 atmosfera).

En la Tabla 3.17 se muestran las condiciones de operación para los 14 experimentos desarrollados en la co-gasificación de harinas cárnicas con carbón en un reactor de lecho fluidizado.

3.4.4 Resumen de los experimentos de desulfuración llevados a cabo en un lecho fijo

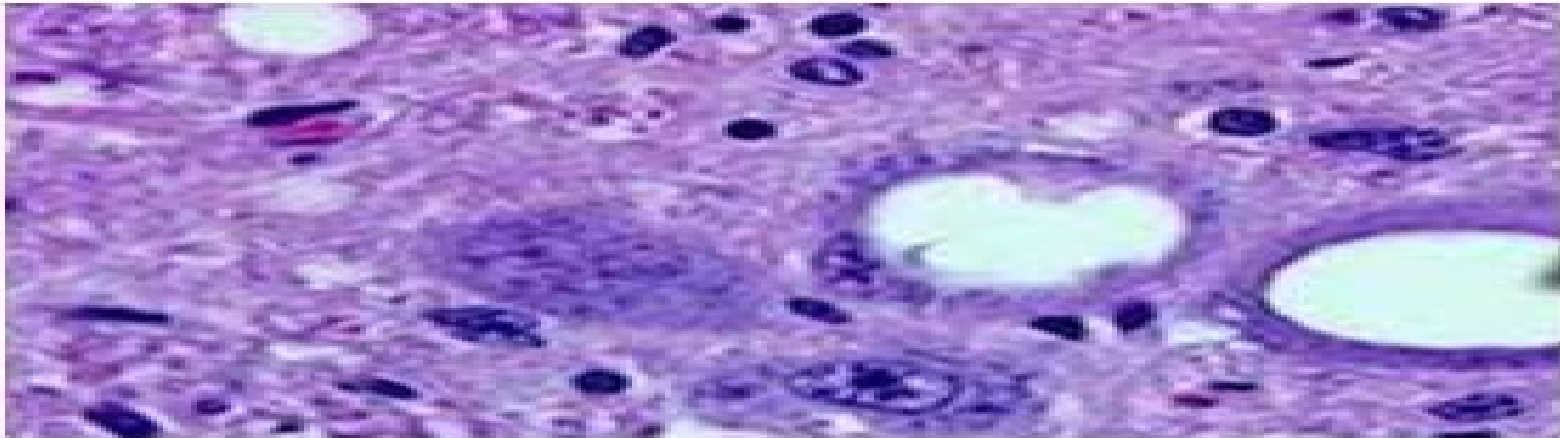
A continuación se muestran los experimentos llevados a cabo para evaluar la capacidad de sorción de H_2S por parte de distintas muestras de ceniza, producidas en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado y en uno de lecho agitado mecánicamente.

Tabla 3.18. Experimentos realizados para evaluar la capacidad de retención de S de las cenizas procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas.

		Caudal de gas (ml NTP/min)	Temperatura (°C)
Dolomita		50	900
		50	900
		50	900
Lecho fluidizado	Ceniza _{exp1}	50	900
	Ceniza _{exp2}	50	900
	Ceniza _{exp3}	50	900
Lecho agitado mecánicamente	Ceniza _{exp1}	50	900
	Ceniza _{exp2}	50	900
	Ceniza _{exp3}	50	900
	Ceniza _{exp8}	50	900
	Ceniza _{exp9}	50	900
	Ceniza _{exp11}	50	900

CAPÍTULO 4

Pirólisis de harinas cárnicas



4.1 Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta experimental con reactor agitado mecánicamente

4.2 Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado

4.3 Aplicación del *char* de pirólisis de harinas cárnicas como agente para la retención del azufre presente en una corriente gaseosa

4. PIRÓLISIS DE HARINAS CÁRNICAS

La pirólisis de harinas cárnicas se ha llevado a cabo en dos sistemas experimentales distintos. Inicialmente, la pirólisis de harinas se desarrolló en un reactor con lecho agitado mecánicamente en el ICFAR (Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources, University of Western Ontario) durante la estancia de investigación llevada a cabo en dicha Universidad. Este lecho simula la condición de mezcla perfecta de un lecho fluidizado convencional, pero en este sistema, la mezcla perfecta se consigue mediante agitación mecánica con paletas giratorias que sustituyen al habitual lecho sólido (normalmente arena) y al gas fluidizante. En este reactor a escala de laboratorio se analizó el efecto de algunos de los principales parámetros del proceso sobre la distribución y propiedades de los productos de pirólisis. Tras estos experimentos, se desarrolló la pirólisis en un reactor con lecho fluidizado convencional durante la estancia llevada a cabo en la empresa Bioware y Unicamp (Universidad de Campinas) con capacidad de 20 kg/h. Los experimentos desarrollados en este lecho cumplieron dos de los objetivos marcados en este bloque: desarrollar la pirólisis de harinas cárnicas en un lecho fluidizado funcionando en continuo para comprobar la posibilidad técnica de procesar harinas en una planta de estas características, y debido a la capacidad de esta planta, producir suficiente líquido de pirólisis de harinas para ser caracterizado en profundidad.

En los experimentos llevados a cabo en ambas plantas, se evaluaron los rendimientos a productos y se analizó la composición química de los productos líquido y sólidos obtenidos. Los resultados obtenidos se muestran en los siguientes apartados de este capítulo.

4.1 Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta experimental con reactor agitado mecánicamente

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el proceso de pirólisis de harinas cárnicas en un lecho agitado mecánicamente. Dado que la pirólisis de harinas no había sido llevada a cabo en este tipo de reactor, el principal objetivo fue estudiar el efecto de tres de las principales variables de operación

(velocidad de calentamiento, velocidad de agitación en el lecho y composición de las harinas) sobre los rendimientos a productos sólido, líquido y gaseoso y sobre algunas de sus propiedades. Concretamente, se analizaron el poder calorífico superior del *char*, el poder calorífico superior de la fracción orgánica del líquido de pirólisis y la composición de dicho líquido.

4.1.1 Determinación de la reproducibilidad de la planta

Para analizar el grado de repetitividad de la planta experimental se analizó la desviación estándar relativa de algunos de los resultados obtenidos en los 5 experimentos del punto central correspondiente al diseño de experimentos utilizado para la planificación experimental.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de este análisis. Dichos resultados muestran que los resultados de los experimentos son reproducibles con una desviación estándar relativa menor o igual al 10% en la mayoría de las variables analizadas, a excepción del rendimiento a gas, para el que la reproducibilidad de la planta no es tan buena.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos en el punto central: media aritmética, desviación estándar, desviación estándar relativa e intervalos de confianza para algunas de las variables analizadas.

	Media	Desviación estándar	%RSD	Intervalo de confianza (95 % de confianza)
$\eta_{liq.}$ (% en peso)	40,5	1,1	2,7	40,5±1,5
η_{gas} (% en peso)	7,5	1,8	23,8	7,5±2,5
η_{char} (% en peso)	50,9	1,4	2,8	50,9±1,9
Fracc. Orgánica (% en peso)	54,4	3,6	6,6	54,4±5,0
Fracc. Acuosa (% en peso)	42,5	4,1	9,7	42,5±5,7
$PC_{f.org.}$ (MJ/kg)	34,9	0,6	1,8	34,9±0,9
PC_{char} (MJ/kg)	7,4	0,8	10,3	7,4±1,1

% RSD: desviación estándar relativa

4.1.2 Influencia de las condiciones de operación en la distribución a productos

Los rendimientos a productos fueron calculados tal como se describe en el apartado 3.3.1.1. En la Tabla 4.2 se muestran los rendimientos obtenidos en cada

uno de los experimentos realizados calculados en dos bases (en % en peso con respecto al sólido alimentado y con respecto al sólido alimentado libre de cenizas y humedad (d.a.f.)). Se observa que en la mayoría de los experimentos, los productos más abundantes fueron el líquido de pirólisis y el *char*.

El intervalo de confianza al 95% del valor medio de los rendimientos a líquido, *char* y gas, obtenidos en los experimentos del punto central (con mezclas al 50% en peso de ambas harinas, velocidad de calentamiento de 12,6 °C/min y velocidad de giro de las paletas de 240 r.p.m.) fue de $40,5 \pm 1,5\%$ en peso, $50,9 \pm 1,9\%$ en peso y $8,7 \pm 2,0\%$ en peso, respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados por Chaala y cols. (2003) trabajando a vacío en un reactor de lecho fijo cuando las condiciones de operación fueron de 500 °C de temperatura y 15 °C/min de velocidad de calentamiento y por Ayllón y cols. (2006) cuando trabajaron en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica, 450 °C y 14 °C/min.

Tabla 4.2. Rendimientos de los productos a distintas condiciones de operación.

Exp. N°	HC- Canadá (% peso)	HH- Canadá (% peso)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.)	$\eta_{\text{liq.}}$ (% peso)	$\eta_{\text{liq.}}$ (% d.a.f.)	η_{char} (% peso)	η_{char} (% d.a.f.)	η_{gas} (% peso)	η_{gas} (% d.a.f.)
1	0	100	5,5	350	31,0	44,9	33,4	4,9	35,6	50,1
2	0	100	5,9	130	32,9	47,7	39,5	13,8	27,6	38,6
3	100	0	6,5	350	52,5	67,7	36,0	18,7	11,5	13,5
4	50	50	12,5	240	42,1	57,4	48,9	31,7	9,0	10,9
5	50	50	12,5	240	39,3	53,6	50,4	33,7	10,3	12,7
6	50	50	12,7	240	40,9	55,8	52,7	36,8	6,4	7,4
7	50	50	12,7	240	40,1	54,7	51,4	35,1	8,5	10,2
8	100	0	19,9	130	52,1	67,1	36,9	19,9	11,0	12,9
9	0	100	22,5	350	29,5	42,8	40,1	14,6	30,4	42,6
10	100	0	6,5	130	46,9	60,4	36,7	19,6	16,4	19,9
11	100	0	19,5	350	60,5	78,0	26,9	7,0	12,6	15,0
12	0	100	20,1	130	22,1	32,0	39,7	14,1	38,2	53,9
13	50	50	12,5	240	39,9	54,4	50,9	34,4	9,2	11,2

d.a.f.: base libre de cenizas y humedad.

4.1.2.1 Rendimiento a líquido de pirólisis

En las Figura 4.1 se muestran los valores de los rendimientos al producto líquido (en base al sólido alimentado) obtenidos en los 13 experimentos realizados, en función del tipo de sólido alimentado. Se obtienen valores de rendimiento que varían entre 22-60% en peso. A grandes rasgos, se observa que la cantidad de líquido producido es mayor cuando el sólido procesado es HC-Canadá (harinas de carne procedentes de Canadá). Fedorowicz y cols. (2007) explicaron que los líquidos obtenidos en los procesos de pirólisis se forman, mayoritariamente, de las grasas contenidas en los sólidos. Debido a que el mayor contenido en grasa se encuentra en las harinas procedentes de la carne animal, la fracción HC-Canadá es la que mayor contenido en grasa presenta, este podría ser el motivo de que el rendimiento a líquido de pirólisis sea mayor al pirolizar este sólido.

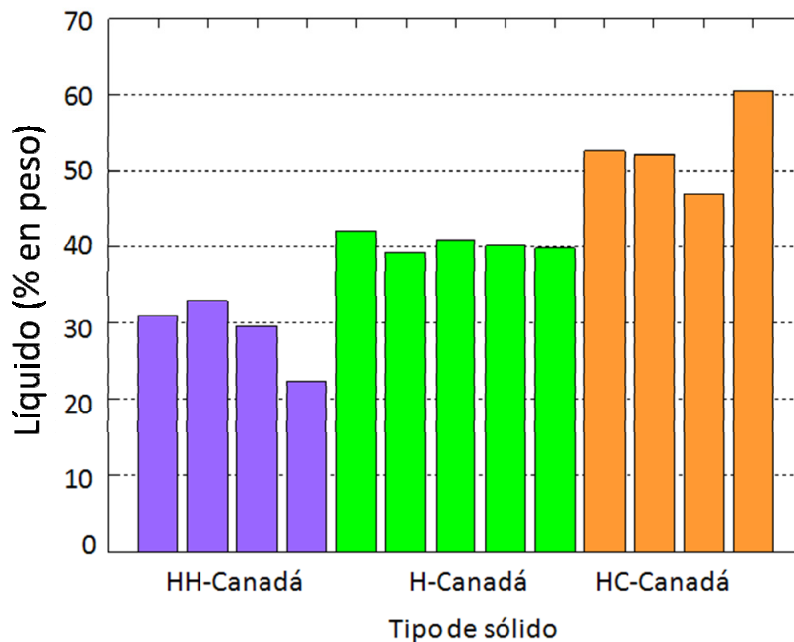


Figura 4.1. Rendimientos a líquido de pirólisis en función del tipo de sólido alimentado.

Para comprobar si la influencia de los tres factores estudiados sobre el rendimiento a líquido era significativa o no, y si era positiva o negativa, se llevó a cabo un estudio ANOVA de los resultados con un nivel de confianza del 95%. Este análisis revela que los factores que afectan al rendimiento a líquido son el tipo de sólido y la velocidad de giro de las paletas, así como la interacción entre velocidad

de calentamiento y tipo de sólido. En la Figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos de este estudio estadístico. Se observa que tanto el tipo de sólido alimentado (es decir, la composición de la alimentación o lo que es lo mismo, la cantidad de harinas de carne que contiene la alimentación), como la velocidad de giro de las paletas tienen efectos significativos sobre el rendimiento a líquido de pirólisis. Este efecto es positivo en ambos casos, es decir, al aumentar la proporción de HC-Canadá en el sólido alimentado aumenta el rendimiento a líquido (como ya se observó en la Figura 4.1) y cuanto mayor es la velocidad de giro de las paletas mayor es el rendimiento a líquido, esto es debido a que los perfiles de temperatura dentro del reactor disminuyen, lo que podría ser indicativo del adecuado uso de un lecho fluidizado para la producción de líquido de pirólisis. Por otro lado, se encontró una interacción entre la velocidad de calentamiento y el tipo de sólido. Esto es debido al efecto opuesto encontrado para la velocidad de calentamiento en función del tipo de sólido alimentado, es decir que dependiendo de si el sólido es harina de carne o bien harina de hueso, un aumento en la velocidad de calentamiento produjo un aumento en el rendimiento a líquido o una disminución.

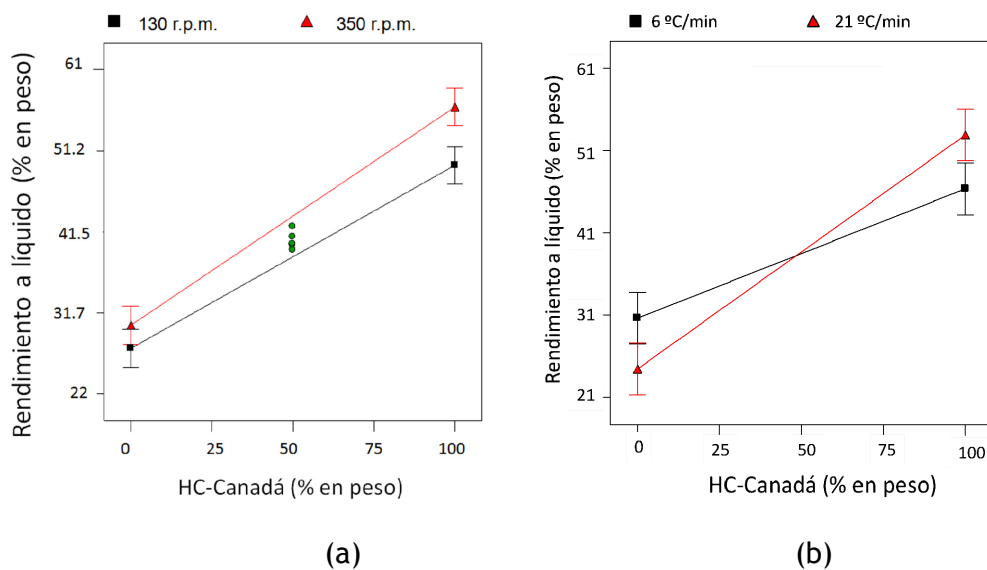


Figura 4.2. (a) Gráfica de efectos del tipo de sólido y de la velocidad de giro de las paletas, para una velocidad de calentamiento de 12,6 °C/min, sobre el rendimiento a líquido. (b) Gráfica de interacción del tipo de sólido y de la velocidad de calentamiento, para una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m., sobre el rendimiento a líquido. (Análisis ANOVA).

En la Tabla 4.3 se pueden ver los valores netos del efecto de los factores. El valor del efecto del tipo de sólido es mayor que el resto, significa que la cantidad de HC-Canadá alimentada es el factor que más influye en el rendimiento a líquido.

Tabla 4.3. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el rendimiento a líquido.

Efecto de → sobre ↓	% en peso de HC-Canadá alimentada (A)	Velocidad de calentamiento (°C/min) (B)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.) (C)	Inter. AB	Inter. AC	Inter. BC
$\eta_{liq.}$ (% en peso)	12,1	n.s.	2,5	3,2	n.s.	n.s.

n.s.: no significativo.

4.1.2.2 Rendimiento a char

A continuación se muestran los rendimientos al producto sólido. En la Figura 4.3, se observan los rendimientos en función del tipo de sólido, cuyos valores varían entre 33-52% en peso. La figura muestra que el mayor rendimiento a char se obtiene al pirolizar la mezcla al 50% en peso de harinas de carne y hueso (H-Canadá).

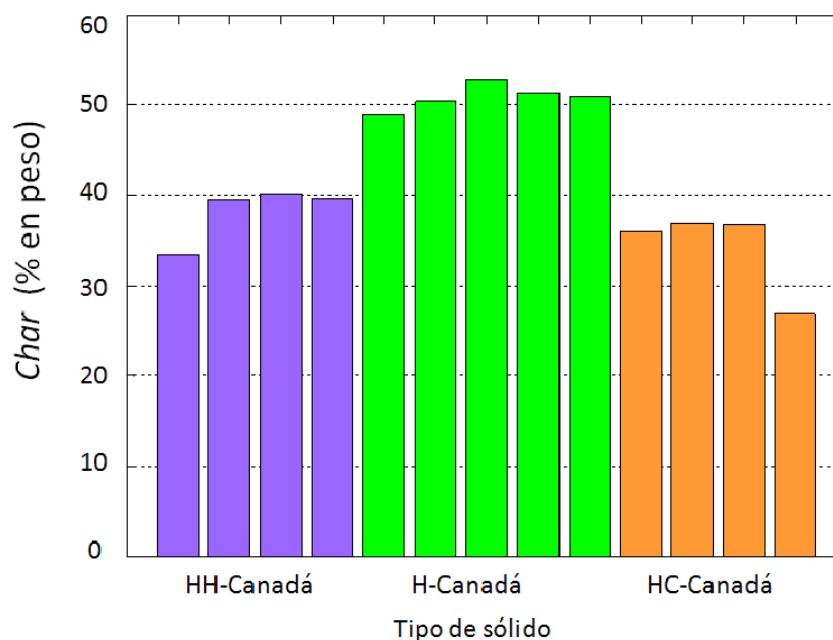


Figura 4.3. Rendimientos a char representados en función del tipo de sólido alimentado.

Los resultados obtenidos de los experimentos se analizaron, tal como se explicó anteriormente, mediante un análisis ANOVA con un nivel de confianza del 95

% (Figura 4.4). La Tabla 4.4. muestra los valores de los efectos de los factores estudiados y sus interacciones. En la Figura 4.4 (a) se observa que los factores “tipo de sólido” y “velocidad de giro de las paletas”, tienen un efecto negativo en el rendimiento a *char*, es decir, conforme aumenta la velocidad de giro de las paletas, menor es el rendimiento al residuo sólido, y lo mismo con la cantidad de HC-Canadá. El efecto de la velocidad de giro de las paletas sobre el rendimiento a *char* podría explicarse teniendo en cuenta que conforme la velocidad de giro de las paletas se incrementa, el rozamiento entre las partículas aumenta, de manera que se van fraccionando, lo cual facilita la transmisión de calor, facilitando las reacciones de pirólisis. Este comportamiento, da como resultado un mayor rendimiento a líquido, tal como se ha descrito anteriormente y un menor rendimiento a *char*.

En cuanto al efecto negativo del tipo de sólido sobre el rendimiento a *char* el resultado no concuerda con el observado en la gráfica 4.3. Esto es debido a que, tal y como indica el análisis ANOVA y como se puede observar en la Figura 4.4. los resultados obtenidos en los experimentos correspondientes al punto central, no siguen la tendencia esperada, sino que, existe curvatura debida a los resultados obtenidos de estos experimentos. Debido a esta curvatura, no se puede asegurar que la influencia de los factores sobre las variables estudiadas sea lineal, es decir, que es muy probable que el rendimiento a *char* presente un máximo en el intervalo de estudio. Normalmente, la influencia deja de ser lineal debido a uno de los factores. Para saber cuál de los factores es el responsable de la curvatura, se tendría que haber ampliado el diseño de experimentos. Sin embargo, debido a la falta de disponibilidad de la planta, en lugar de realizar los experimentos correspondientes al diseño ampliado, se llevó a cabo un único experimento, con el fin de comprobar si esa curvatura puede ser debido al porcentaje de harinas de carne en la alimentación.

Se intuye que los resultados obtenidos pueden estar influenciados por una interacción entre los dos materiales sólidos utilizados (HC-Canadá y HH-Canadá). Por ello, se realizó un experimento adicional a las condiciones siguientes: 140 V (correspondiente a una velocidad de calentamiento del lecho de 20,5 °C), 130 r.p.m. y una mezcla de ambos sólidos (es decir, el material usado fue H-Canadá). El rendimiento a *char* obtenido en este experimento es de 56% en peso. Este rendimiento es mucho mayor que los obtenidos a las mismas condiciones de velocidad de calentamiento y de giro de las paletas pero alimentando HC-Canadá y

HH-Canadá (experimentos 8 y 12 respectivamente): 36,9 y 39,7 respectivamente (ver Figura 4.5). Este resultado parece avalar la suposición de que el factor causante de la curvatura es el “tipo de sólido”, confirmándose así la interacción entre los materiales sólidos alimentados. Este resultado justifica además las distintas tendencias encontradas en los rendimientos a la fracción orgánica del líquido y a sólido en función del sólido procesado.

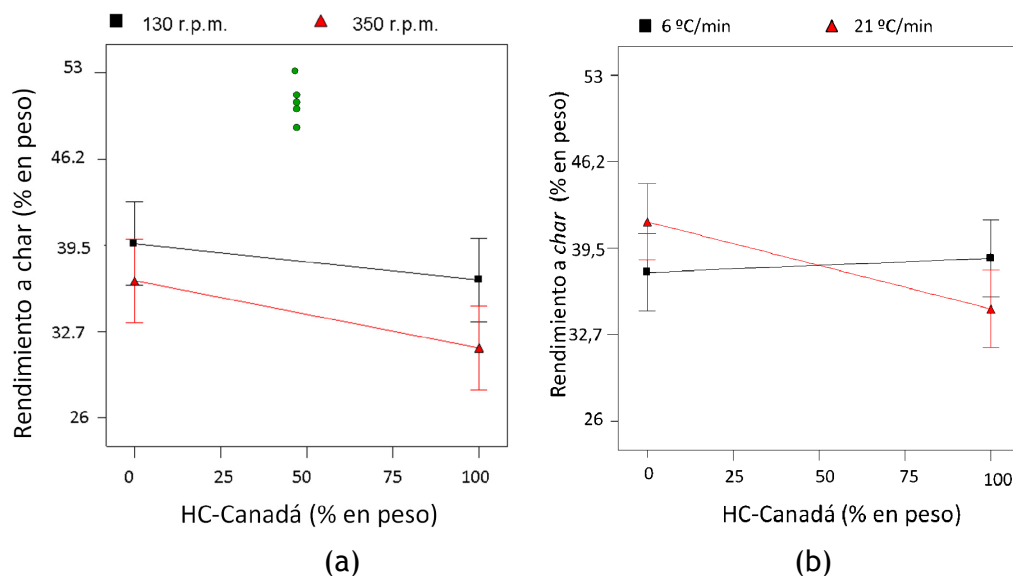


Figura 4.4. (a) Gráfica del efecto del tipo de sólido y de la velocidad de giro de las paletas, para una velocidad de calentamiento de 12,6 °C/min sobre el rendimiento a *char*. (b) Gráfica de interacción del tipo de sólido y de la velocidad de calentamiento, para una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m, sobre el rendimiento a *char*. (Análisis ANOVA).

Tabla 4.4. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el rendimiento a *char*.

Efecto de → sobre ↓	% de HC-Canadá alimentada (A)	Velocidad de calentamiento (°C/min) (B)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.) (C)	Inter. AB	Inter. AC	Inter. BC
η_{char}	-2,0	n.s.	-2,1	-2,0	n.s.	n.s.

n.s.: no significativo.

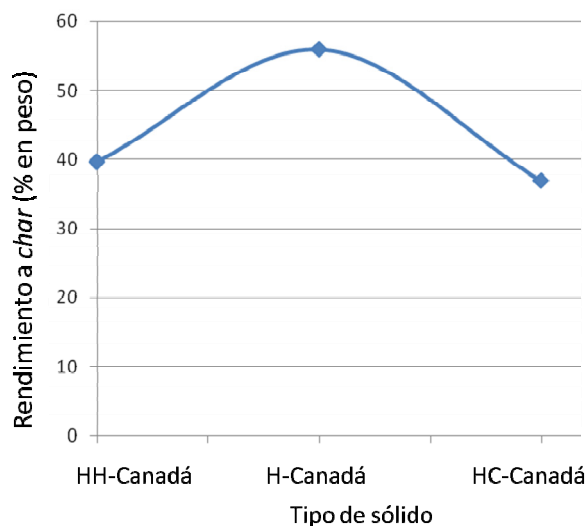


Figura 4.5. Gráfica del efecto del tipo de sólido sobre el rendimiento a *char* cuando la velocidad de giro de las paletas es 130 r.p.m. y la velocidad de calentamiento del reactor es de 20,5 °C/min (140 V).

4.1.2.3 Rendimiento a gas

El rendimiento a gas se calculó por diferencia, teniendo en cuenta los rendimientos a líquido y a *char* encontrados. En la Figura 4.6 se muestran los valores obtenidos de los experimentos, en función del tipo de sólido alimentado. Se observa que, al contrario que lo observado en el rendimiento a líquido, se obtuvo mayor rendimiento a gas cuando el sólido procesado contenía la menor cantidad en harinas de carne posible, es decir cuando se alimentó HH-Canadá.

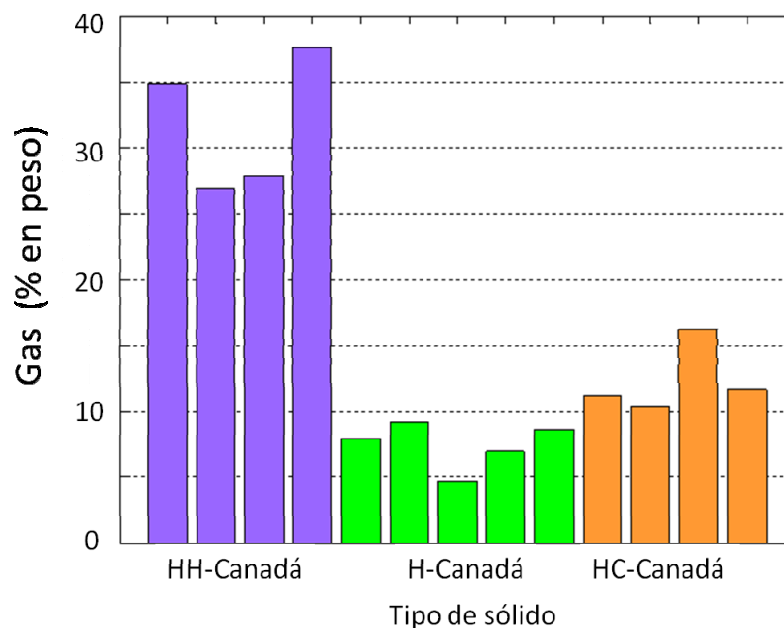


Figura 4.6. Rendimientos a gas representados en función del tipo de sólido alimentado.

Mediante el estudio ANOVA (con un nivel de confianza del 95%) se determinó que el único factor que afectaba de manera significativa a la producción de gas fue el tipo de sólido. Tal como se observa en la Figura 4.7 y en la Tabla 4.5, el efecto de la cantidad de harinas de carne pirolizada sobre el rendimiento a gas, es un efecto negativo, lo que significa que al aumentar el porcentaje de dichas harinas en la alimentación disminuye el rendimiento a gas, lo que de nuevo no concuerda con lo observado en la Figura 4.6. Esto es debido a que los rendimientos a gas obtenidos en los experimentos correspondientes a los puntos centrales son menores que los encontrados en el resto de los experimentos. Esto significa que existe una curvatura significativa en el intervalo de estudio y es muy probable que el rendimiento a gas presente en este intervalo un mínimo. Tal y como se ha comentado anteriormente, la curvatura se asocia a la interacción encontrada entre los dos tipos de sólido alimentados (HC-Canadá y HH-Canadá).

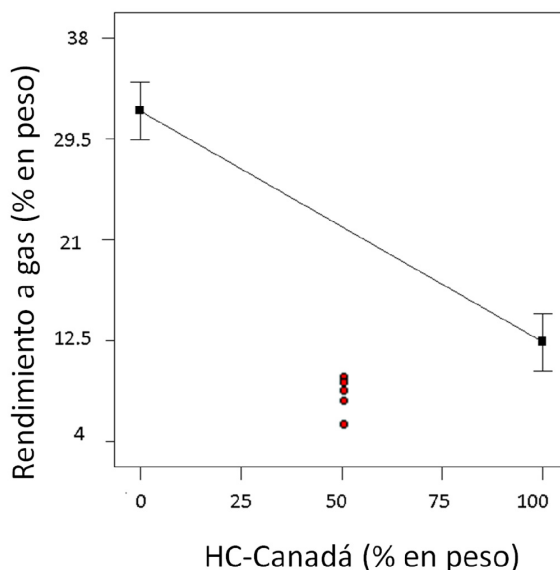


Figura 4.7. Gráfica del efecto de la interacción de los factores sobre el rendimiento a gas, para una velocidad de calentamiento de 12,5 °C/min y velocidad de agitación de las paletas de 240 r.p.m. (Análisis ANOVA).

Tabla 4.5. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el rendimiento a gas.

Efecto de → sobre ↓	% de HC-Canadá alimentada (A)	Velocidad de calentamiento (°C/min) (B)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.) (C)	Inter. AB	Inter. AC	Inter. BC
η_{gas}	-9,8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

n.s.: no significativo.

Además de los 13 experimentos descritos, se realizaron 2 experimentos adicionales con el objetivo de intentar identificar el efecto del tiempo de residencia del gas en el reactor sobre el rendimiento a gas. Las condiciones experimentales de estos experimentos fueron las mismas que en los experimentos 8 y 12 de la Tabla 4.2, pero las alimentaciones fueron las siguientes: una mezcla de 50% de HC-Canadá y sólido inerte (arena) y una mezcla de 50% de HH-Canadá y arena respectivamente. Los resultados obtenidos mostraron que reduciendo en un 50% en peso la cantidad de HC-Canadá presente en el sólido alimentado, el gas producido se incrementa desde un 10% a un 46% en peso. Además, reduciendo la cantidad de HH-Canadá en un 50% en peso con respecto a la alimentada en el experimento 12, la producción de gas sube desde un 38% hasta un 61% en peso. Estos resultados predicen que un aumento del tiempo de residencia de los vapores producidos en las reacciones de pirólisis de harinas (reduciendo la cantidad de sólido pirolizable) favorece el craqueo térmico de los mismos, favoreciendo la producción de gas (Cascarosa y cols., 2011a).

4.1.3 Influencia de las condiciones de operación en las propiedades del líquido

El líquido obtenido de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas es un líquido que consta de dos fases, distinguibles a simple vista. Una fase más viscosa con un color marrón oscuro y con un bajo contenido en agua (entre 2 y 4% en peso) y una fase acuosa (47-55% en peso de agua) más densa que la anterior. Las dos fases fueron separadas por decantación y posterior centrifugación para estudiar algunas de sus propiedades.

Tabla 4.6. Distribución de fases del líquido de pirólisis y poder calorífico superior de la fase orgánica.

Experim. N°	% HC-Canadá	% HH-Canadá	Voltaje (V)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.)	Fase orgánica (% en peso)	Fase acuosa (% en peso)	PC _{f.org.} (MJ/kg)	$\eta_{org.}$ (% peso)
1	0	100	80	350	33,7	64,2	34,8	10,4
2	0	100	80	130	46,1	52,6	35,2	15,2
3	100	0	80	350	37,5	61,6	20,5	19,7
4	50	50	110	240	52,9	46,2	34,6	22,3
5	50	50	110	240	49,7	47,4	35,1	19,5
6	50	50	110	240	58,4	37,7	34,9	23,9
7	50	50	110	240	53,7	41,4	34,2	21,5
8	100	0	140	130	17,9	80,4	n.r.	9,3
9	0	100	140	350	40,8	55,2	34,2	12,0
10	100	0	80	130	37,6	59,2	21,1	17,6
11	100	0	140	350	25,0	72,4	n.r.	15,1
12	0	100	140	130	35,6	57,4	34,6	7,9
13	50	50	110	240	57,6	39,9	35,9	23,0

n.r.= no se obtuvo resultado

En la tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos del estudio de la distribución de fases del líquido de pirólisis, indicando el % en peso de la fase orgánica y de la fase acuosa respecto del líquido obtenido. También se indica en dicha tabla el poder calorífico de la fase orgánica (PC_{f.org.})(también llamada bio-oil a lo largo de esta tesis) y el rendimiento a la fase orgánica ($\eta_{org.}$), calculado como la cantidad de fase orgánica producida en base a la cantidad de sólido alimentado.

4.1.3.1 Distribución de fases

En la Figura 4.8 se muestra la distribución del líquido de pirólisis a cada una de las fases (fase orgánica y fase acuosa) en los diferentes experimentos realizados.

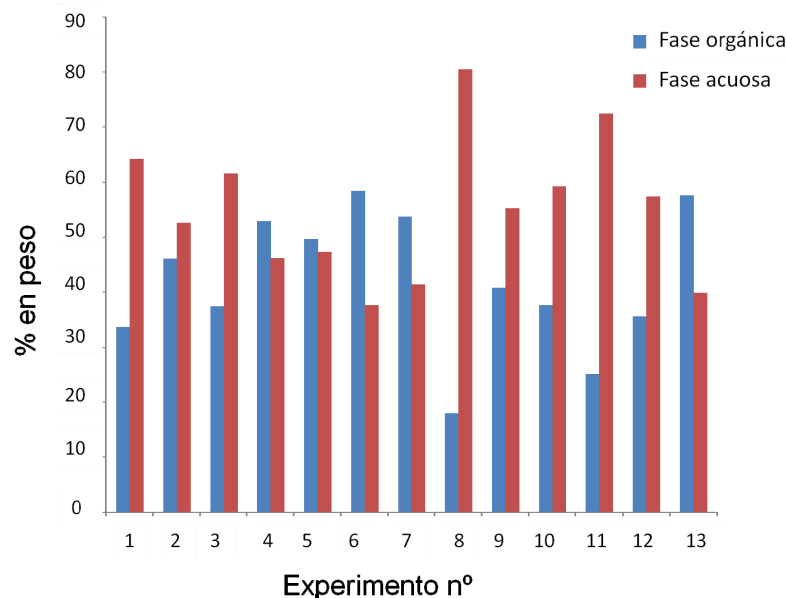


Figura 4.8. Distribución de las fases del producto líquido de la pirólisis de harinas.

Se observa que, a excepción de los experimentos del punto central, la fase acuosa del producto líquido es en general mayoritaria con respecto a la fase orgánica. La mayor cantidad de fase orgánica se obtiene en los experimentos desarrollados en las condiciones del punto central (experimentos 4-7 y 13), es decir, a una velocidad de calentamiento de 12,6 °C/min (110 V), con una velocidad de giro de las paletas de 240 r.p.m. y cuando el sólido procesado era H-Canadá (mezcla del 50% en peso de ambos tipo de harinas).

Tras el análisis ANOVA (con nivel de confianza del 95%) de estos resultados se concluyó que existe una curvatura en los resultados que impide definir las tendencias que sigue la distribución a cada una de las fases del líquido (ver Figura 4.9).

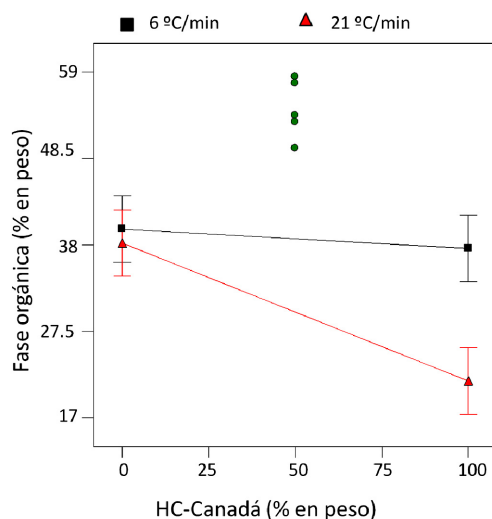


Figura 4.9. Gráfica de la interacción del tipo de sólido y la velocidad de calentamiento sobre la distribución de las fases orgánica y acuosa del líquido de pirólisis de harinas, para una velocidad de agitación de las paletas de 240 r.p.m. (Análisis ANOVA).

Tabla 4.7. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre la distribución de fases del líquido de pirólisis.

Efecto de → sobre ↓	% de HC- Canadá alimentada (A)	Velocidad de calentamiento (°C/min) (B)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.) (C)	Inter. AB	Inter. AC	Inter. BC
Distribución de fases	-4,8	-4,4	n.s.	-3,6	n.s.	3,1

n.s.: no significativo.

Tras realizar el análisis ANOVA al rendimiento a la fase orgánica del líquido ($\eta_{org.}$), se obtienen resultados que confirman que a pesar de que el rendimiento a líquido no presentaba curvatura, sí se observa que el rendimiento a fase orgánica no varía de forma lineal con los parámetros analizados en el intervalo de estudio, sino que presenta curvatura (ver Figura 4.10), es decir, es previsible que el rendimiento a fase orgánica muestre un máximo en dicho intervalo.

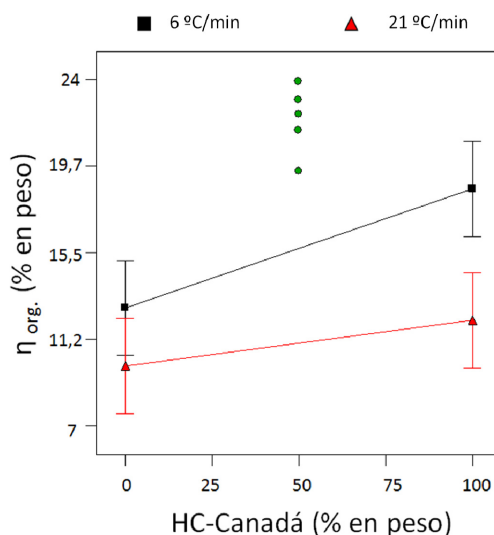


Figura 4.10. Gráfica de interacción del tipo de sólido y la velocidad de calentamiento sobre el rendimiento a fase orgánica, para una velocidad de agitación de las paletas de 240 r.p.m. (Análisis ANOVA).

Tras ver los resultados, se puede concluir que las curvaturas indican una interacción entre los tipos de sólido alimentados. La interacción entre estos materiales provoca que la pirólisis se lleve a cabo por mecanismos distintos a los que tienen lugar cuando se procesa uno de estos sólidos de manera independiente. La mezcla de ambos materiales provoca una maximización del *char* y de la fracción orgánica del producto líquido y una minimización de la cantidad de gas producida y de la fracción acuosa obtenida en el producto líquido.

4.1.3.2 Composición elemental de cada fase

Se realizaron análisis elementales de cada una de las fases obtenidas en cada experimento. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de estos análisis.

Se observa un alto contenido en nitrógeno en ambas fases líquidas, siendo dicha concentración ligeramente superior en la fase orgánica. Se realizó un análisis ANOVA para identificar la influencia de los factores en el contenido en nitrógeno de estas muestras. Los resultados mostraron que en el caso de las muestras de bio-oil, el único factor que afecta directamente a la concentración de nitrógeno es el tipo de sólido alimentado. Se observó que cuanto mayor cantidad de HC-Canadá está presente en la muestra sólida procesada mayor es la concentración de nitrógeno en la fase orgánica. Esto es debido a la alta concentración de nitrógeno en dicho sólido

(Tabla 3.2). Pero los análisis ANOVA demostraron que ninguno de los factores, ni de las interacciones entre ellos tenía un efecto significativo sobre el contenido en nitrógeno en las muestras acuosas.

Tabla 4.8. Análisis elemental del líquido de pirólisis.

Experim. N°	Fracción orgánica (% en peso)			Fracción acuosa (% en peso)		
	C	H	N	C	H	N
1	62,2	9,2	8,1	21,8	9,1	7,6
2	69,9	10,1	8,7	12,7	9,4	7,4
3	58,5	9,5	8,3	11,3	8,7	8,0
4	65,4	9,5	8,7	13,0	9,7	8,1
5	65,6	9,2	8,5	10,4	6,8	6,4
6	66,3	9,4	9,2	12,7	9,0	8,0
7	64,0	9,4	8,7	11,7	9,4	8,5
8	49,3	9,4	7,7	15,0	7,4	7,0
9	62,0	9,1	8,4	14,7	9,3	7,7
10	46,8	8,6	7,6	9,9	7,2	6,6
11	49,2	8,1	7,5	11,9	8,3	7,7
12	67,8	9,4	8,5	55,5	9,0	8,2
13	61,8	9,3	8,9	11,5	8,2	7,4

Además los resultados muestran que un 13% del N contenido en las HC-Canadá se recoge en el bio-oil y un 29% en la fase acuosa del líquido de pirólisis, mientras que cuando el sólido alimentado es HH-Canadá, la cantidad de N presente en el bio-oil es de un 21% en peso y en la fase acuosa de un 27% en peso.

4.1.3.3 Poder calorífico de la fase orgánica

En la Tabla 4.6 se muestra el poder calorífico superior (en MJ/kg) de las muestras de bio-oil obtenidas en cada experimento. Tras el análisis ANOVA se concluyó que el único factor que tiene efecto sobre esta variable es el tipo de sólido. El poder calorífico de estas muestras fue menor conforme aumentó el contenido en HC-Canadá en el sólido procesado. Es decir, los resultados mostraron que tienen mayor poder calorífico las muestras que proceden de la pirólisis de HH-Canadá.

Dicha diferencia en el poder calorífico, es debida a la diferencia en la proporción de algunos de los compuestos encontrados en la composición del líquido obtenida mediante cromatografía, tal como se muestra en el apartado siguiente.

4.1.3.4 Composición química de cada fase

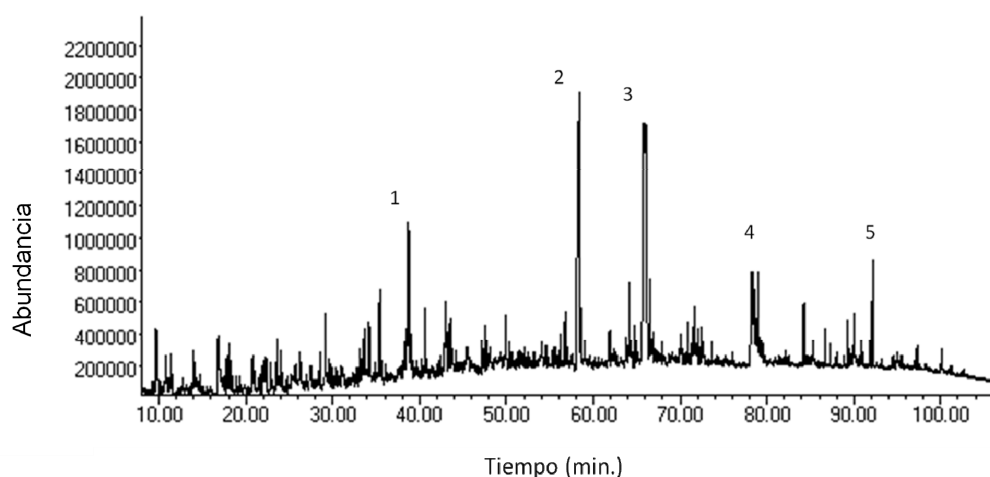
Para conocer la composición química del líquido de pirólisis obtenido en estos experimentos, se llevaron análisis cualitativos de cada una de las fases del líquido (fase orgánica y fase acuosa). Estos análisis fueron realizados mediante cromatografía de gases GC-MS. El análisis de las fases orgánicas se realizó mediante el método explicado en el apartado 3.2.4.7 para fases no polares, mientras que el análisis de las fases acuosas se llevó a cabo con el método para fases polares descrito en el mismo apartado. Los compuestos químicos presentes en las muestras fueron identificados con una probabilidad mayor del 80%.

A pesar de haber realizado el análisis cualitativo de todas las muestras, no se identificaron diferencias en los compuestos encontrados. Los resultados muestran que los compuestos químicos encontrados en todas las muestras de la fase orgánica son idénticos entre sí. Lo mismo se observa en los compuestos identificados en las muestras de fase acuosa, todas las muestras contienen los mismos compuestos químicos, es decir, los factores estudiados no afectan a la composición de los líquidos obtenidos en esta pirólisis. Sin embargo, la proporción relativa de estos compuestos fue diferente en función de las condiciones de operación a las cuales se había obtenido la muestra. La velocidad de giro de las paletas no afectó a la abundancia relativa de los compuestos químicos, sin embargo, se observó que las fracciones orgánicas obtenidas a mayores velocidades de calentamiento del lecho contenían una menor proporción de dichos compuestos químicos. El factor que más afectó en las proporciones relativas de estos compuestos fue el tipo de sólido alimentado. La proporción relativa de los compuestos químicos fue mayor cuando el sólido utilizado fue HH-Canadá que cuando se procesó HC-Canadá, sin embargo, la mayor proporción de compuestos se encontró cuando el sólido alimentado fue una mezcla del 50% en peso de ambos sólidos (es decir, H-Canadá). Este resultado refuerza la hipótesis de que existe una importante interacción química entre ambos sólidos.

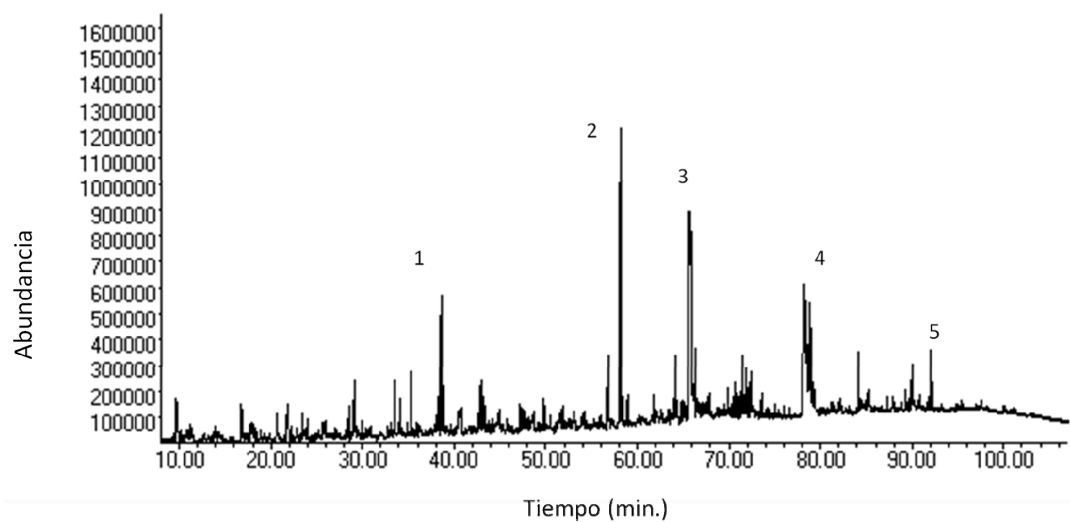
Tras el análisis de todas las fases orgánicas, los resultados mostraron que los compuestos químicos presentes en dicha fase eran los mismos. Sin embargo, la

abundancia relativa de dichos compuestos cambiaba en función de las condiciones de operación. No se realizaron análisis cuantitativos de las muestras, pero se usó la intensidad de la señal del MS para analizar la proporción relativa de los compuestos químicos. Para poder realizar este estudio comparativo, en todos los casos, la cantidad de muestra inyectada para realizar el análisis cromatográfico fue la misma. Esto es debido a que se sabe que la intensidad de la señal del MS es proporcional a la cantidad de compuesto presente en la muestra.

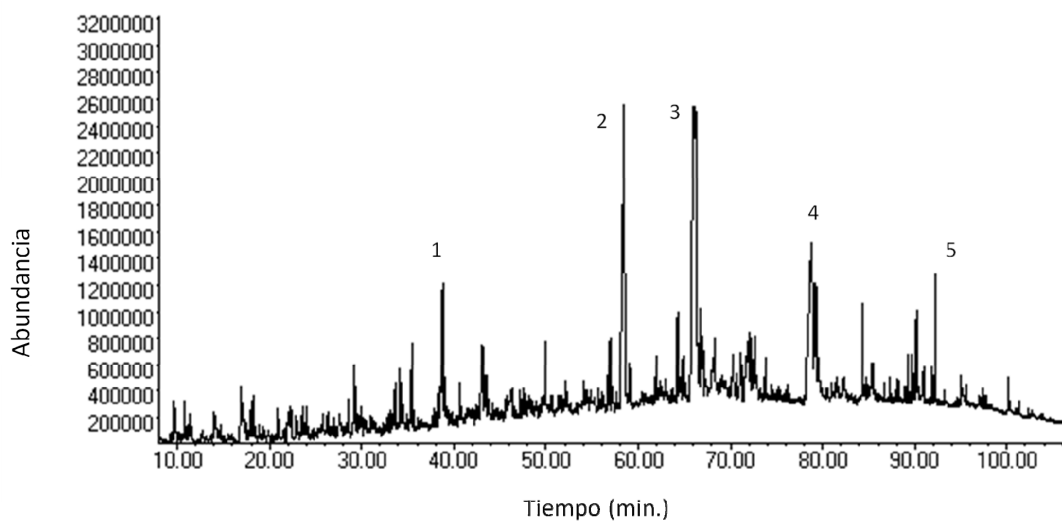
En las Figuras 4.11 y 4.12 se muestran un ejemplo de los cromatogramas obtenidos tras analizar las fases orgánica y acuosa respectivamente. Los cromatogramas representados en la Figura 4.11 pertenecen al análisis de la fracción orgánica del líquido de pirólisis obtenido en los experimentos 1, 3 y 4 donde el sólido alimentado respectivamente fue HH-Canadá, HC-Canadá y H-Canadá. El cromatograma representado en la Figura 4.12 pertenece al análisis de la fracción acuosa del líquido de pirólisis obtenido en el experimento 2. En estos cromatogramas se han identificado los picos más relevantes (los nombres aparecen en el pie de la figura).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Análisis cromatográfico de una muestra de fase orgánica obtenida en los experimentos (a) experimento 1, (b) experimento 3, (c) experimento 4. Identificación de los picos: (1) Indole, (2) tridecanonitrilo, (3) hexadecanonitrilo, (4) 9-octadecenamida, (5) cholesta-3,5-dieno.

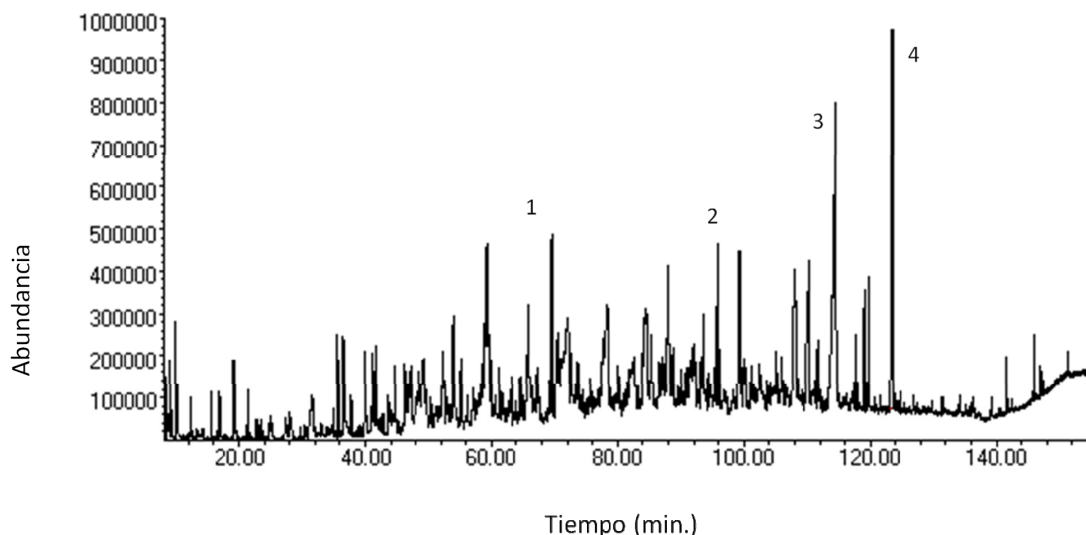


Figura 4.12. Análisis cromatográfico de una muestra de fase acuosa. Identificación de los picos: (1) fenol, 2,6-dimetoxi-, (2) ciclohexanol, 1-metil-4-(1-metiletetil)-, (3) fenol, 3,5-dimetoxi-, (4) ácido tiocianico, 4-metoxi-2,6-dimetil-3-piridil ester.

Los compuestos encontrados en las fases orgánicas se muestran en la Tabla 4.9. La fase orgánica de estos líquidos está compuesta mayoritariamente por nitrilos (como bencilnitrilos, bencenoporpanonitrilo), amidas (con un número de carbonos entre C12 y C18) y ésteres (C13-C19). Sin embargo, en menores proporciones se identificaron también algunos alquenos (de cadenas largas simples y de cadenas cíclicas) cetonas (C16), alcoholes (C7-C16), algunos compuestos clorados, amidas y alcanos.

Tabla 4.9. Compuestos químicos presentes en las fases orgánicas del líquido de pirólisis.

Compuesto	
1	Etilbenceno
2	1,3,5,7-ciclooctatetraeno
3	1H-Pirrol, 2,5-dimetil-
4	1H-Pirrol, 2-etil-4-metil-
5	2,3,4-trimetilpirrol
6	Fenol, 2-metil-
7	2-ciclopenten-1-ona, 2,3,4-trimetil-
8	Bencil nitrilo
9	Heptadecano
10	Ácido cloroacético, tridecil ester
11	Bencenopropanonitrilo
12	Pentadecano
13	Índole
14	1-hexadecanol
15	Phenol, 2,6-dimetoxi-
16	Ácido oxálico, 3,5-difluorofeniltetradecil ester
17	1H-indole, 5-metil-
18	E-14-hexadecenal
19	Ácido 3-cloropropinóico, heptadecil ester
20	Benzonitrilo, 2,4,6-trimetil-
21	Tetradecanotrinitro
22	Ácido pentadecanoico, 14-metil-, metil ester
23	Tridecanonitrilo
24	Hexadecanonitrilo
25	(z)- ácido 9-octadecanoico, metil ester
26	(R)-(-)-14-metil-8-hexadec-1-ol
27	Undecanonitrilo
28	Oleonitrilo
29	2-cloroetil linoleato
30	Hexadecanamida
31	N,N-dimetildodecanamida
32	9-Octadecenamida, (Z)-
33	Pirrolidina, 1-(1-oxooctadecil)-
34	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaeno
35	17-(-)fenantreno

4.1.4 Influencia de las condiciones de operación en las propiedades del *char*

En los procesos de pirólisis de sólidos carbonosos, además del producto principal (líquido de pirólisis), se obtiene un residuo sólido. En función del proceso al que haya sido sometida la materia prima, este residuo sólido tiene un contenido en carbono distinto. Puede ser utilizado como combustible en otros procesos termoquímicos (principalmente en combustión) y/o depositado en vertedero

(Deydier y cols., 2007). Gulyurtlu y cols. (2005) estudiaron la ecotoxicidad que puede generar el depósito en vertedero de este residuo. En dicho estudio, debido a la composición química de las harinas se observa un aumento en las cantidades de cloro y de los niveles de sulfatos solubles en ellas respecto a lo observado con residuos de carbón, pero sin que se llegue nunca a los límites de lixiviación. En todo caso, estos residuos sólidos son menos lixiviables y ecotóxicos que las harinas cárnicas iniciales, ya que las proteínas solubles han sido destruidas (Gulyurtlu y cols., 2005).

Para evaluar sus posibles usos, se ha estudiado la composición química y algunas características físico-químicas de este residuo sólido (*char*).

El *char* obtenido en los experimentos mostraba severas aglomeraciones tal como se observa en la Figura 4.13. Sin embargo, este sólido era frágil. Los análisis inmediatos mostraron que este sólido contenía una alta concentración de cenizas (72% en peso), una no despreciable cantidad de material volátil (16% en peso) y una baja concentración de carbono fijo (12% en peso). No contenía humedad.



Figura 4.13. Aglomeración del *char* en el reactor de lecho agitado mecánicamente.

4.1.4.1 Composición elemental

Con el objetivo de caracterizar el residuo sólido producido en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente y evaluar el efecto de las principales variables de operación sobre su composición, se analizó la composición elemental y el poder calorífico superior del sólido en todos los experimentos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Análisis elemental del *char* obtenido en la pirólisis de harinas en lecho agitado mecánicamente.

Experim. N°	C	H (% en peso)	N	PC _{char} (MJ/kg)
1	16,2	0,6	1,5	3,9
2	16,9	0,6	1,5	4,3
3	26,9	1,7	4,6	8,7
4	23,2	1,4	2,8	7,1
5	22,8	1,2	3,2	8,7
6	24,3	1,2	3,3	6,8
7	22,8	1,1	3,2	7,2
8	31,6	1,5	5,5	10,7
9	20,4	0,9	2,0	5,5
10	33,9	1,6	6,0	11,9
11	23,5	3,5	4,2	7,5
12	16,6	0,8	1,7	4,4
13	23,4	1,3	3,4	7,0

El *char* obtenido en los experimentos de pirólisis realizados en un reactor de lecho agitado mecánicamente contiene entre un 1,5 y un 6,0% en peso de N. Se observa que cuanto menor contenido en N tiene el sólido procesado, menor es la concentración de N en el *char* obtenido. Estos resultados muestran que una media de un 14% en peso del N alimentado al reactor, se recoge en el *char* cuando el sólido alimentado es HH-Canadá y una media de un 19% en peso cuando el sólido alimentado es HC-Canadá.

4.1.4.2 Poder calorífico

Los valores de los poderes caloríficos obtenidos tras los análisis, se estudiaron mediante un análisis ANOVA ($\alpha=0.05$). Se analizaron los efectos de cada uno de los tres factores de operación estudiados sobre el poder calorífico del *char*. Tanto la velocidad de giro de las paletas, el tipo de sólido como la interacción entre los tres factores, mostraron una influencia significativa sobre el poder calorífico del *char*. Los valores de los efectos se muestran en la Tabla 4.11. En dicha tabla se observa que la variable que más influye en el poder calorífico del *char* es el tipo de sólido.

Tabla 4.11. Efecto de los factores y las interacciones entre ellos sobre el poder calorífico del *char*.

Efecto de → sobre ↓	% de HC-Canadá alimentada (A)	Velocidad de calentamiento (°C/min) (B)	Velocidad de giro de las paletas (r.p.m.) (C)	Inter. AB	Inter. AC	Inter. BC
PC _{char}	2,6	n.s.	-0,7	-0,5	-0,9	0.2

n.s.: no significativo.

En la Figura 4.14 se muestran las gráficas ANOVA de interacción “tipo de sólido-velocidad de calentamiento” para los valores de los poderes caloríficos del *char* cuando se trabaja a una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m., a 240 r.p.m. y a 350 r.p.m. (figuras a, b y c respectivamente). Tal como se observa en dicha Figura, en todos los casos el poder calorífico del residuo sólido es mayor cuando el sólido procesado es HC-Canadá.

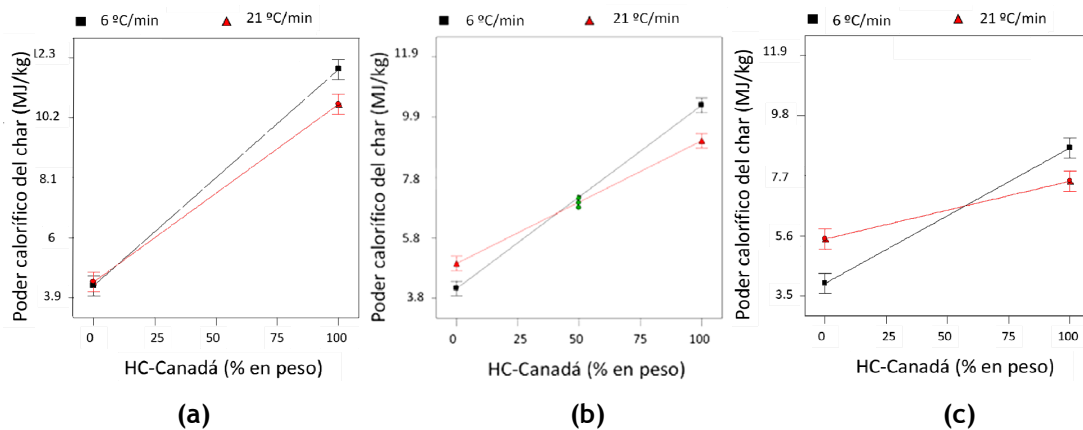


Figura 4.14. Gráfica del efecto de la interacción de los factores sobre el poder calorífico superior del *char* a una velocidad de giro de las paletas de 130 r.p.m. (a), de 240 r.p.m. (b) y a 350 r.p.m. (c). (Análisis ANOVA).

Se observa que cuando el sólido procesado es HC-Canadá, el poder calorífico del *char* se ve favorecido al trabajar con velocidades de calentamiento bajas (correspondientes a una tensión de 80 V) y a bajas velocidades de agitación de las paletas (130 r.p.m.). Mientras que si el sólido procesado es HH-Canadá las condiciones óptimas para obtener un *char* con mayor poder calorífico son velocidades de calentamiento del reactor altas (correspondientes a 140 V) y velocidades de giro de las paletas medias o altas (240-350 r.p.m.). Este hecho puede estar relacionado con el mayor contenido en carbono y menor contenido en cenizas de las HC-Canadá.

4.1.5 Recuperación de la energía contenida en el sólido y en el bio-oil

Tras analizar el poder calorífico del *char* y de la fracción orgánica del líquido de pirólisis se evaluó cuánta de la energía contenida en el material sólido de partida, se recuperó en dichos productos. En la Figura 4.15, se muestra el % del valor energético del sólido de partida, recuperado en los productos *char* y fase orgánica. Los experimentos en los que mayor porcentaje de energía se recuperó fueron los experimentos correspondientes al punto central del diseño de experimentos (4, 5, 6, 7 y 13). En dichos experimentos, se obtenía un menor rendimiento a gas que en el resto, por ese motivo, la proporción de la energía recuperada es mayor, dado que en los demás experimentos el gas no contabilizado para hacer este balance es mayor.

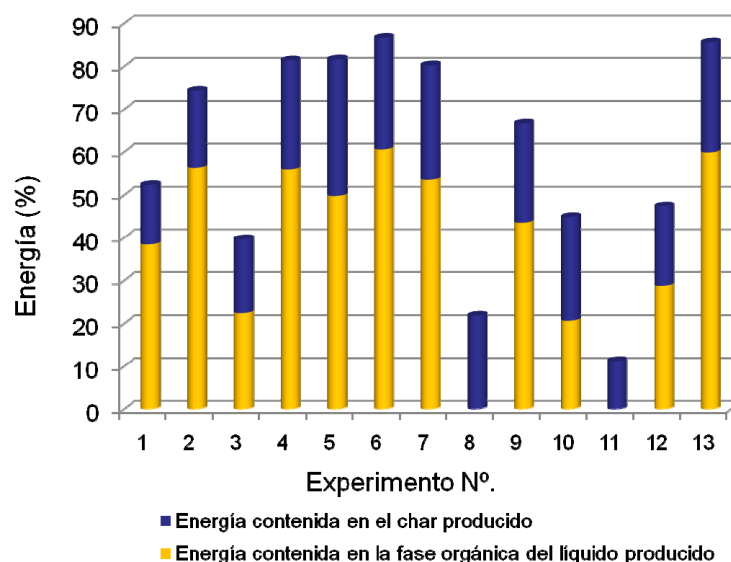


Figura 4.15. Porcentajes de la energía contenida en el sólido de partida, recuperada en los productos sólido y fracción orgánica del líquido de pirólisis.

4.1.6 Estudio preliminar sobre el posible uso de las cenizas del producto sólido para la retención de gas H₂S

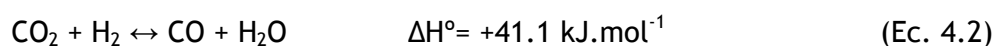
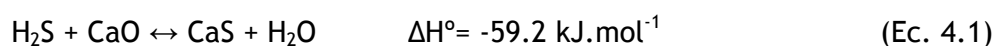
Teniendo en cuenta que el *char* procedente de la pirólisis de harinas cárnicas podría utilizarse aprovechando su poder energético, en la presente tesis se evalúa un posible uso de las cenizas de dicho *char*. A continuación se analiza su posible uso como agente desulfurante de un gas de gasificación.

El uso de catalizadores de níquel (Ni) en procesos de gasificación de biomasa (u otros residuos) está ampliamente extendido (Arauzo y cols., 1997). El uso de estos catalizadores, permite la conversión de los alquitranes formados, en fracciones más ligeras, sin necesidad de enfriar el gas, lo que implica un posible enriquecimiento del gas y un mejor rendimiento energético. Sin embargo, estos catalizadores pueden ser fácilmente envenenados en presencia de H₂S en la corriente gaseosa, por lo que es necesaria la eliminación previa de este gas contaminante (Pinto y cols., 2010). Actualmente, previo al catalizador, se coloca un lecho de un material capaz de retener dicho gas. El material de uso más extendido es la dolomita (CaMg(CO₃)₂).

Debido a su contenido en metales, mayoritariamente fosfatos cálcicos (Ca₅(PO₄)₃OH, Ca₃(PO₄)₂), las cenizas del *char* procedente de la pirólisis de harinas cárnicas podrían actuar como agente desulfurante. Para evaluar la capacidad desulfurante de dichas cenizas, en este trabajo se realizaron unos experimentos previos con las cenizas obtenidas a partir de los *chares* producidos en la pirólisis de harinas en lecho fluidizado y en lecho agitado mecánicamente y con una muestra de dolomita comercial. Para obtener las cenizas a partir del *char* de pirólisis se trabajó con una mufla siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3.

Los experimentos realizados para lograr el objetivo indicado, se llevaron a cabo siguiendo el método experimental descrito en el Capítulo anterior (Tabla 3.18).

Álvarez-Rodríguez y Clement-Jul (2008) estudiaron la capacidad de desulfuración de la dolomita. En este estudio describen que la temperatura óptima de retención está entre los 850 °C y 950 °C. Por este motivo, en este trabajo se decide llevar a cabo los experimentos para evaluar la posible capacidad desulfurante de las cenizas a 900 °C, que además, puede ser una temperatura típica de los gases de gasificación. Álvarez- Rodríguez y Clement-Jul (2008) y Adánez y cols. (2005) explican que la capacidad de retención de S por parte de estos materiales viene condicionada por dos reacciones:



Antes de comenzar el trabajo experimental, se comprobó la repetitividad de la planta. Para ello, se realizaron tres experimentos con dolomita comercial calcinada, a 900 °C con un caudal de 50 ml NTP/min. Los resultados se muestran en la Figura 4.16.

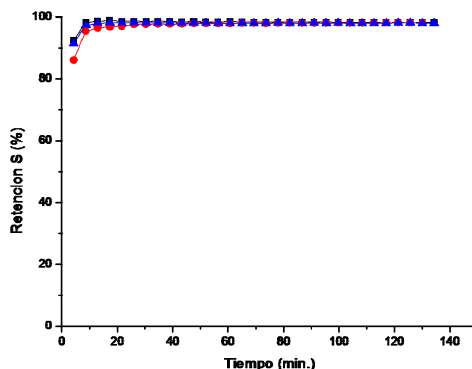


Figura 4.16. % de retención de S con dolomita como material adsorbente, a 900 °C y 50 ml NTP/min.

Estos experimentos previos demuestran que los experimentos en esta planta experimental son casi 100% reproducibles.

Además de los posibles errores que se hayan podido cometer en el desarrollo de los experimentos, toda planta experimental tiene asociado un error experimental. Para conocer dicho error se ha calculado la desviación estándar de los resultados (% de S retenido) encontrados tras realizar tres réplicas de cada uno de los experimentos mostrados en la tabla siguiente. Esta desviación estándar se ha calculado con una probabilidad del 95%. Los resultados mostrados son una media de los valores encontrados a lo largo del tiempo para los experimentos llevados a cabo a 900 °C de temperatura y un caudal de gas sintético de 50 ml NTP/min.

Tabla 4.12. Desviación estándar de los valores de % de S retenido.

Muestra	% de retención de S	Coficiente de variabilidad (%)
Ceniza _{exp.1}	81,5±3,3	3,9
Dolomita	97,8±0,9	0,9

Se observa que la desviación de los datos obtenidos cuando el sólido evaluado es la dolomita es muy pequeña. Los resultados obtenidos con las cenizas presentan

mayor variabilidad. Esta variabilidad se atribuye a la poca homogeneidad de dichas muestras.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo para evaluar la capacidad de retención de S de las cenizas obtenidas a partir del residuo sólido obtenido en la pirólisis de harinas cárnicas en un lecho agitado mecánicamente. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 900 °C de temperatura y con un caudal de gas sintético de 50 ml NTP/min.

Además de evaluar la capacidad de desulfuración de estas cenizas, se comprobó si podría existir alguna influencia de los factores evaluados en el proceso de pirólisis sobre los resultados obtenidos. La pirólisis en lecho agitado mecánicamente había sido desarrollada variando tres factores del proceso, el tipo de material alimentado al lecho, velocidad de calentamiento del lecho y velocidad de giro de las paletas que agitan el lecho (ver Tabla 3.11). En estos resultados se analiza la influencia de estos factores sobre la capacidad desulfurante de los sólidos.

En primer lugar se estudió la influencia del tipo de material pirolizado. Las cenizas procedentes de los experimentos 1 y 9 proceden del residuo sólido obtenido en la pirólisis de harinas de hueso, mientras que las cenizas de los experimentos 3 y 11 proceden de la pirólisis de harinas de carne. En la Figura 4.17 se observa que en ambos casos, tanto las cenizas procedentes del *char* de pirólisis de harinas de carne como las procedentes de harinas de hueso, retienen una cantidad de S similar a la que retiene la dolomita, durante el tiempo del experimento (130 minutos). Gulyurtlu y cols. (2005) atribuyeron la capacidad desulfurante del material sólido a la presencia de Ca procedente de la fracción ósea, sin embargo, no se observa diferencia entre la capacidad desulfurante de ambos sólidos. Además, en la Tabla 3.6 se puede apreciar que la concentración de Ca en los *chares* procedentes de ambos tipos de harinas es similar.

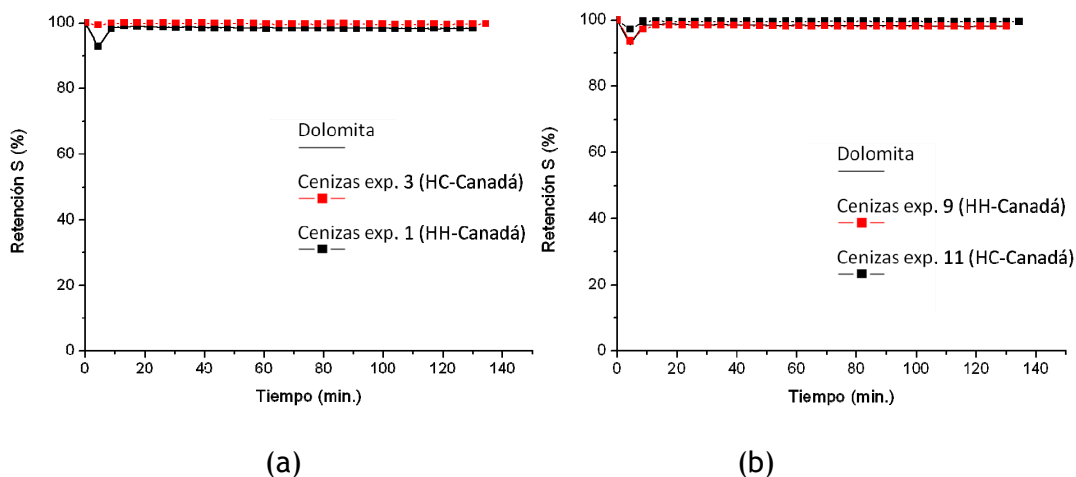


Figura 4.17. Capacidad de retención de S (%) de Ceniza_{exp1}, Ceniza_{exp3}, Ceniza_{exp9}, Ceniza_{exp11} y dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min. Influencia del tipo de material pirolizado, (a) a una velocidad de calentamiento de 6 °C/min y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m y (b) a una velocidad de calentamiento de 21 °C/min y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m.

Para evaluar la influencia de la agitación de las paletas en la capacidad de retención del sólido, se compararon las capacidades de retención de S de las cenizas procedentes de los *chares* 1, 2, 8 y 11. Los *chares* 2 y 8 habían sido obtenidos a bajas velocidades de agitación de las paletas mientras que los *chares* 1 y 11 habían sido obtenidos a altas velocidades de agitación.

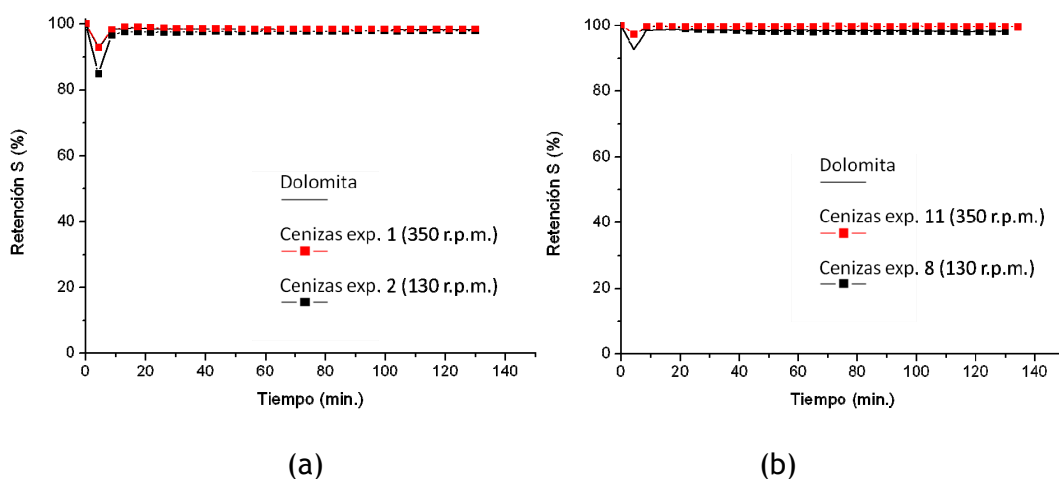


Figura 4.18. Capacidad de retención de S (%) de Ceniza_{exp1}, Ceniza_{exp2}, Ceniza_{exp8}, Ceniza_{exp11} y dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min. Influencia de la agitación de las paletas, (a) para HH-Canada y una velocidad de calentamiento de 6 °C/min (b) para HH-Canada y una velocidad de calentamiento de 21 °C/min.

En la Figura 4.18 se puede observar que estas cenizas retienen una cantidad de S similar a la dolomita comercial. No se observa diferencia entre los resultados obtenidos en los cuatro experimentos. Por lo tanto, la agitación de las paletas parece no influir en la capacidad de retención del S de las cenizas.

Para evaluar la influencia de la velocidad de calentamiento del reactor en la capacidad de retención del sólido, se compararon las capacidades de retención de S de las cenizas procedentes de los *chares* 1, 3, 9 y 11. Los *chares* 1 y 3 habían sido obtenidos a bajas velocidades de calentamiento mientras que los *chares* 9 y 11 habían sido obtenidos a mayor velocidad de calentamiento del reactor.

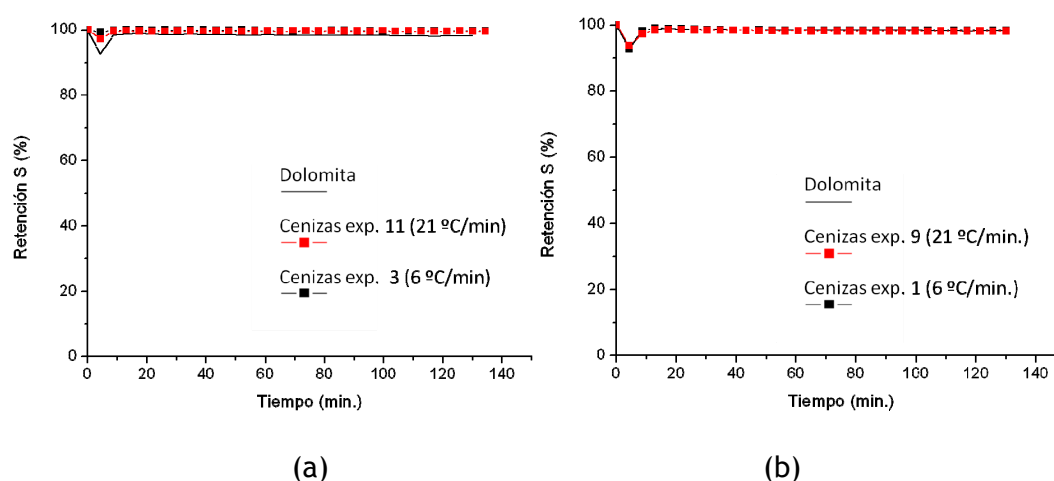


Figura 4.19. Capacidad de retención de S (%) de Ceniza_{exp1}, Ceniza_{exp3}, Ceniza_{exp9}, Ceniza_{exp11} y dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min. Influencia de la velocidad de calentamiento, (a) para HC-Canadá y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m. (b) HH-Canadá y una velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m.

En la Figura 4.19 se puede observar que en todos los casos, la capacidad de retención de S es igual, y similar a la capacidad de la dolomita.

La retención de S tiene lugar mediante procesos de quimisorción. El H₂S presente en el gas, reacciona con el óxido metálico presente en el sólido para formar el sulfuro metálico correspondiente (Ec. 4.3) (Adánz y cols., 2005).



Para comprobar dicha hipótesis se realizaron análisis de difracción por rayos X, de una de las muestras, antes y después de un experimento. Con dicho análisis se

pretendía justificar la aparición de sulfuros metálicos tras el experimento. La difracción tiene lugar únicamente sobre la materia cristalina (minerales, metales, cerámicas, productos orgánicos cristalizados). En ambos espectros (Figura 4.20) apenas se aprecia nada, posiblemente porque la muestra no es lo suficientemente cristalina. En ambos casos se identifica la presencia de hidroxiapatita y SiO_2 . A pesar de no poder llegar a ninguna conclusión relativa al mecanismo para la retención de S, se prueba así la presencia de fosfatos de calcio en las cenizas procedente de la pirólisis de harinas cárnicas.

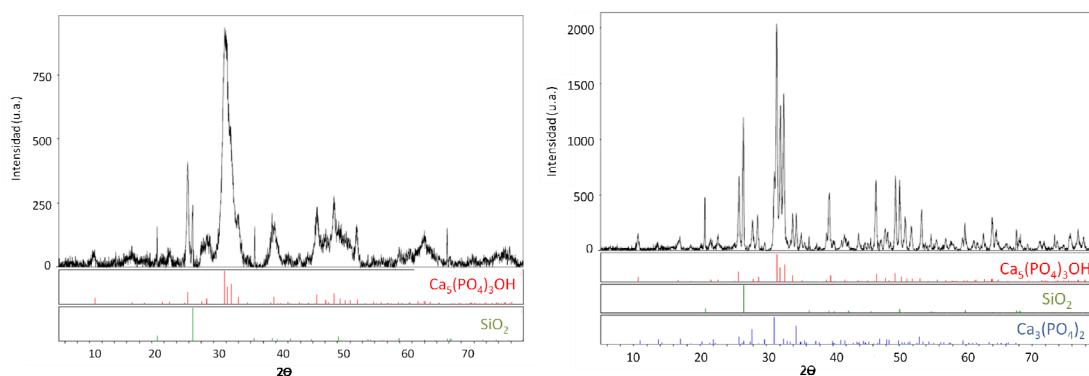


Figura 4.20. Análisis XRD a la muestra $\text{Ceniza}_{\text{exp1}}$ antes y después del experimento de desulfuración.

Para poder comparar la capacidad de retención de S de una manera más directa, se han calculado los mg de S que retiene 1 gramo de cada sólido (ceniza) durante un experimento completo (130 min.). Los resultados se muestran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. mg de S retenidos por cada g de sólido y de ceniza.

			mg S ret/g ceniza
Dolomita		900 °C	27,2
Sólido planta Lecho agitado mecánicamente	Ceniza _{exp1}	900 °C	27,2
	Ceniza _{exp2}	900 °C	27,0
	Ceniza _{exp3}	900 °C	27,6
	Ceniza _{exp8}	900 °C	27,2
	Ceniza _{exp9}	900 °C	27,2
	Ceniza _{exp11}	900 °C	27,6

Los resultados encontrados en este estudio, muestran que las cenizas obtenidas a partir de los *chares* producidos en la pirolisis de harinas cárnicas en lecho agitado mecánicamente podrían ser sustitutas de la dolomita en procesos de limpieza de gases en los que se precise la retención de S. En los experimentos realizados no se ha evaluado cuánto tiempo es capaz el sólido de mantener dicha capacidad de retención, por lo que esto debería seguir investigándose en el futuro. Por lo tanto, es necesario ampliar este estudio y así poder comprobar la posibilidad de sustituir la dolomita por algunos de estos materiales.

4.1.7 Resumen de los resultados obtenidos

Para concluir este apartado se muestra a continuación un resumen de los resultados más importantes obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor con lecho agitado mecánicamente.

Los resultados muestran que los productos mayoritarios obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho agitado mecánicamente son: un líquido formado por dos fases (fase orgánica o bio-oil y fase acuosa), un residuo sólido y en menor proporción un gas. Se han estudiado la influencia de tres factores (dos parámetros de la planta experimental y el tipo de sólido) sobre la proporción obtenida de dichos productos en el intervalo de operación estudiado. En función de los resultados obtenidos, se han determinado las condiciones óptimas para la obtención de estos productos. Si el producto deseado es el líquido, los resultados muestran que el rendimiento a este producto se maximiza cuando el sólido alimentado es HC-Canadá y las paletas mezcladoras giran a su máxima velocidad (350 r.p.m.). Debido a las interacciones químicas entre las harinas de carne y las harinas de hueso, para obtener el mayor rendimiento posible del residuo sólido, se debe trabajar alimentando una mezcla de ambos sólidos, es decir, alimentando H-Canadá. Al contrario de lo observado para obtener el mayor rendimiento a líquido, las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento a gas pasan por utilizar HH-Canadá como sólido a pirolizar. Además, se ha comprobado que un aumento en el tiempo de residencia del vapor dentro del reactor, facilita el craqueo térmico del mismo, favoreciendo la producción de gas.

Se estudió también la distribución de las dos fases presentes en el producto líquido obtenido en los experimentos. La fase orgánica o bio-oil es más viscosa que

la fase acuosa, siendo esta última más densa y con un mayor contenido en agua. Se analizaron las condiciones óptimas en el intervalo de estudio, para obtener el mayor rendimiento posible de cada una de estas fases, resultado las condiciones del punto central las más favorables para la obtención de un mayor rendimiento a bio-oil. Ambas fases presentan una elevada concentración en nitrógeno (condicionada por el sólido usado) y, además, la fase orgánica tiene concentraciones de carbono mayores del 46% en peso, lo que pueden hacerla adecuada como combustible. Para evaluar dicho posible uso, se analizó el poder calorífico de dicha fase. Los valores varían entre 20 y 36 MJ/kg en función del tipo de sólido procesado. Para evaluar los posteriores usos de las fases del líquido, es importante la caracterización química de las mismas. Para ello se analizó su composición química. Los compuestos encontrados en la fase orgánica fueron mayoritariamente nitrilos, amidas y ésteres. En menores proporciones se identificaron también algunos alquenos, cetonas, alcoholes, algunos compuestos clorados, amidas y alcanos.

El producto sólido obtenido de los experimentos, es frágil y contiene una alta concentración en cenizas y volátiles. Su poder calorífico varía entre 4 y 12 MJ/kg en función del tipo de sólido procesado. Si el objetivo es obtener un sólido con un poder calorífico mayor, se debería trabajar con HC-Canadá a bajas velocidades de calentamiento del lecho y a bajas velocidades de giro de las paletas. Sin embargo, tras el análisis del poder de retención de H_2S , este sólido podría utilizarse como sustituto de la dolomita. Para poder tener conclusiones definitivas, se debería ampliar y profundizar en el estudio preliminar llevado a cabo.

4.2 Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta piloto con reactor de lecho fluidizado

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas desarrollados en un reactor de lecho fluidizado con capacidad de 20 kg/h. Las condiciones experimentales de estos experimentos se detallan en la Tabla 3.14 del capítulo 3.

Dado que no existen estudios previos sobre la pirólisis de harinas en un reactor de lecho fluidizado con alimentación continua, el principal objetivo fue comprobar en una planta a escala piloto, la posibilidad, desde un punto de vista técnico, de procesar harinas cárnicas en este tipo de reactores, que por otra parte, es uno de

los tipos de reactores más utilizados para la pirólisis de materiales biomásicos. Se trata de un reactor autotérmico en el que el calor necesario para el proceso de pirólisis se obtiene quemando parte de las harinas alimentadas, como ya se ha indicado se trata realmente de un procesado termoquímico con aire utilizando relaciones estequiométricas muy bajas (entre 0,15 y 0,20). Por otro lado, los experimentos llevados a cabo tenían como objetivo producir suficientes cantidades de líquido de pirólisis para analizar en profundidad sus propiedades y su composición química.

4.2.1 Acondicionamiento de la planta para el procesado de harinas cárnicas

La planta de lecho fluidizado a escala de planta piloto utilizada en este estudio había sido utilizada con anterioridad para procesar materiales biomásicos como por ejemplo residuos de tabaco y de caña de azúcar. Sin embargo, con anterioridad a este trabajo las harinas cárnicas no habían sido procesadas en esta planta, y ni siquiera en bibliografía, se encuentra ningún trabajo anterior en el que la pirólisis de harinas cárnicas se hubiese llevado a cabo en este tipo de reactor. Por ese motivo, durante la estancia en la Universidad de Campinas los experimentos realizados estaban enfocados a la puesta en marcha de esta planta para trabajar con este tipo de material, identificando los posibles problemas operacionales y buscando su solución.

A continuación, se describe el desarrollo de estos experimentos así como los problemas identificados.

En primer lugar, en base a la experiencia del personal que trabajaba en la planta de lecho fluidizado y teniendo en cuenta los resultados sobre el proceso de pirólisis de harinas cárnicas obtenidos en plantas de laboratorio se establecieron las condiciones de operación que se describen a continuación y se arrancó la planta.

Teniendo en cuenta que, para maximizar la producción a líquido en el estudio a escala de laboratorio se comprobó que interesa que tanto la fracción de carne como la fracción de hueso de las harinas cárnicas se procesen conjuntamente, en estos experimentos se alimentaron harinas cárnicas procedentes de Brasil (H-Brasil), en las que, al igual que en España, no se separa fracción de carne y fracción ósea. En base a la experiencia de los operarios de la planta, el diámetro de partícula del

inerte (arena) utilizado fue de 300 μm . El caudal de aire utilizado fue de 12 m^3 NTP/h. Manteniendo este caudal de aire y la presión dentro del reactor en los límites convenientes, se trabajó a una temperatura media dentro del lecho de 480 $^{\circ}\text{C}$. Tras comprobar la cantidad de sólido alimentado en cada experimento, se calcularon las diferentes relaciones estequiométricas. En la Figura 4.21a se puede observar la evolución de las temperaturas en el proceso de estabilización de la planta (previo al experimento) y se observa también que durante el tiempo del experimento (1 h.), las temperaturas se mantuvieron constantes. Sin embargo, en la Figura 4.21b se observa como la presión dentro del lecho aumenta durante el tiempo que duró el experimento. Al desmontar la planta, se comprobó que la fracción ósea presente en las harinas H-Brasil, se acumuló en el lecho en lugar de pirolizarse completamente y salir arrastrada hacia los ciclones, tal como debería haber ocurrido.

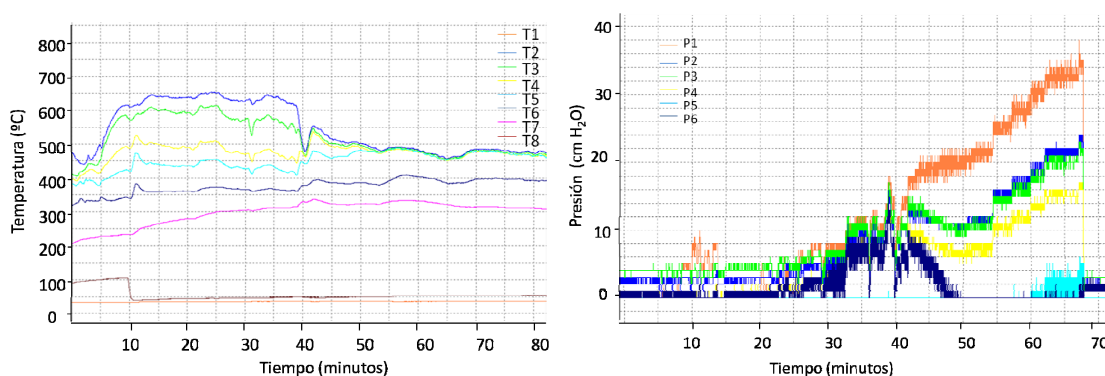


Figura 4.21. a) Temperaturas durante el experimento 1. b) Presiones durante el experimento 1.

Para intentar solventar este problema operacional (el acumulo de hueso en el lecho), el segundo experimento se llevó a cabo con arena de mayor diámetro de partícula, 500 μm , ya que al aumentar el tamaño de la arena aumenta la velocidad de mínima fluidización de las partículas del lecho y por lo tanto, se puede trabajar con más caudal de aire y tal vez arrastrar los huesos. El caudal de aire utilizado en este experimento fue de 15 m^3 NTP/h. La temperatura media del experimento fue de 580 $^{\circ}\text{C}$ y se alimentaron 18 kg/h de H-Brasil.

En las Figuras 4.22a y 4.22b se muestran los resultados de las mediciones de temperatura y presión (respectivamente) llevadas a cabo durante este segundo experimento.

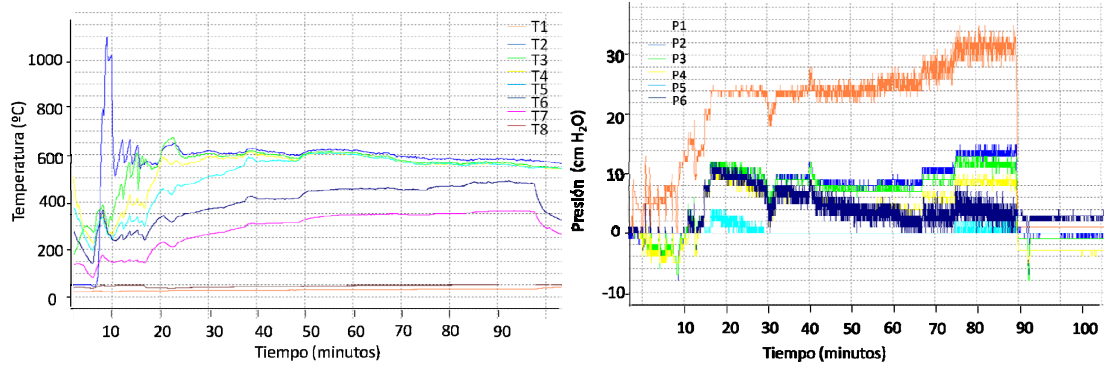


Figura 4.22. a) Temperaturas durante el experimento 2. b) Presiones durante el experimento 2.

En este caso se observó también el aumento de presión, aunque con una pendiente mucho menor. Se comprobó que fue debido al acumulo de hueso en el lecho, pero en este caso, se acumuló a una velocidad menor.

Dado que el acúmulo de la fracción ósea no pudo resolverse por completo se decidió llevar a cabo el tercer experimento tamizando las harinas, tal y como se explicó en al comienzo del apartado 3.3.2, y así alimentar sólo harinas de carne (HC-Brasil), sin la fracción de hueso.

Este tercer experimento, dado el menor diámetro de partícula del material HC-Brasil, se volvió a usar arena de diámetro de partícula de 300 μm . La cantidad de aire utilizada en este experimento fue de 12 m³ NTP/h, alcanzando una temperatura de 490 °C. La temperatura y la presión durante este experimento se mantuvo menos estable que en los dos primeros experimentos (Figuras 4.23a y 4.23b).

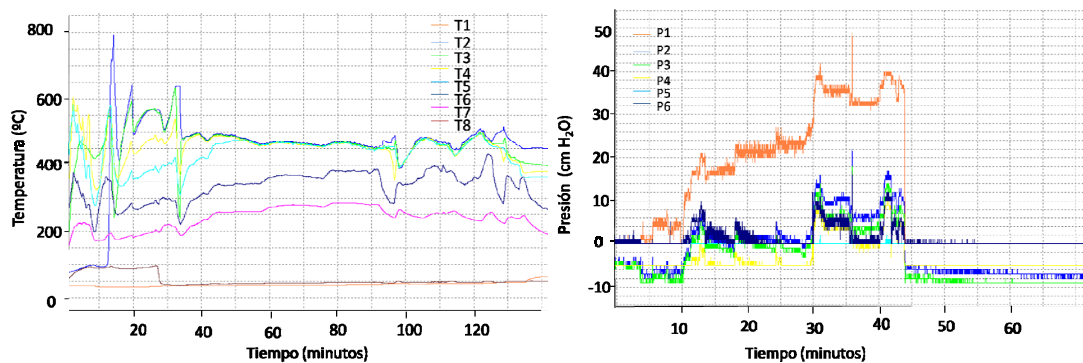


Figura 4.23. a) Temperaturas durante el experimento 3. b) Presiones durante el experimento 3.

Al finalizar este experimento se observaron importantes aglomeraciones en el lecho, tal como se muestra en la Figura 4.24. Se concluyó que la fracción ósea ayuda a que la harina no se comporte como un sólido viscoso, facilitando su desplazamiento en el tornillo y su fluidización dentro del lecho.



Figura 4.24. Aglomeraciones encontradas en el lecho tras el experimento 3.

Ya que la alimentación de la fracción ósea es importante para mantener la fluidodinámica del proceso para intentar solucionar el problema del acúmulo de dicha fracción en el lecho, se decidió moler la fracción de hueso, para reducir el tamaño e intentar que se arrastre hacia los ciclones, y una vez molida, se mezcló con la harina, y se alimentó en conjunto. La cantidad alimentada en este experimento fue de 25 kg. Se alimentó un caudal de aire de 15 m³ NTP/h y se alcanzó una temperatura media en el lecho de 490 °C, (Re = 0,15). En la Figura 4.25 se muestran los perfiles de temperatura y de presión a lo largo del experimento.

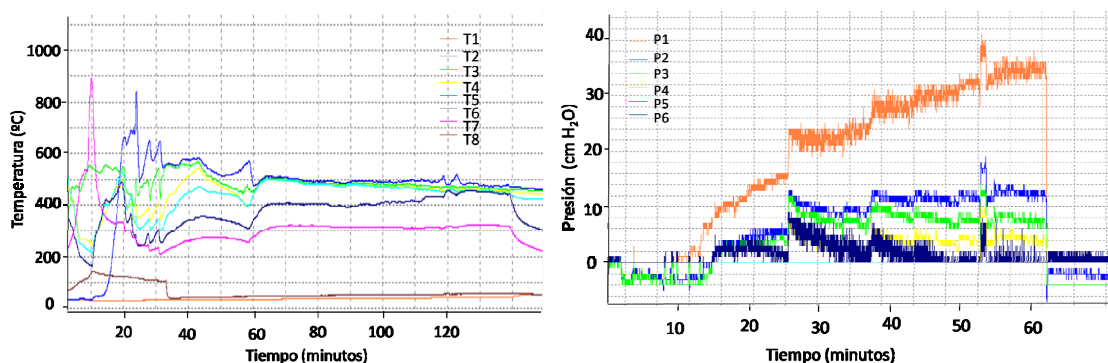


Figura 4.25. a) Temperaturas durante el experimento 4. b) Presiones durante el experimento 4.

En este caso, la presión en la base del lecho fue aproximadamente constante, lo que define las condiciones más apropiadas, desde el punto de vista del tipo de alimentación para el funcionamiento de la planta con este material.

Con estos datos se podría concluir que para tratar las harinas de carne en un reactor de lecho fluidizado, es conveniente que las harinas contengan su fracción ósea. Es importante además que el tamaño de partícula de ambas fracciones de harinas sea semejante.

En estos experimentos preliminares para el procesamiento de harinas en lecho fluidizado, además de la evolución de la temperatura y la presión a lo largo del experimento se recogieron los productos del proceso y se analizó su distribución y algunas de las propiedades de dichos productos. A continuación, se muestran estos resultados.

4.2.2 Distribución a productos

Tal como se explicó en el apartado 3.3.2.1, tan sólo el rendimiento a *char* pudo determinarse con fiabilidad. Los rendimientos a sólido obtenidos en los 4 experimentos llevados a cabo se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Rendimiento al producto sólido en los distintos experimentos.

Exper. N°	Tipo de sólido alimentado	Temperatura (°C)	Caudal de aire (m ³ NTP/h)	R.E. (%)	η_{char} (% peso)	η_{char} (% d.a.f.)
1	H-Brasil	480	12	0,17	15,1	27,2
2	H-Brasil	580	15	0,20	11,1	19,9
3	HC-Brasil	460	12	0,16	20,0	32,2
4	H-Brasil	490	15	0,15	14,4	25,9

d.a.f.: base libre de cenizas y humedad.

Se observa que el rendimiento a *char* disminuye cuando aumenta la temperatura en el interior del reactor. Esta tendencia había sido anteriormente observada por Bridgwater (2007) en la pirólisis de biomasa. Los experimentos 1 y 3 se han llevado a cabo en condiciones muy similares, exceptuando la temperatura y el material sólido pirolizado, si comparamos ambos experimentos, asumiendo que la temperatura del proceso es similar, se observa que se obtiene mayor rendimiento a *char* cuando se trabaja con harinas de carne. Este mismo resultado se observó en los experimentos de pirólisis llevados a cabo en un reactor de lecho agitado mecánicamente (apartado 4.1.1.2).

4.2.3 Caracterización del producto líquido

Las propiedades físico-químicas de los líquidos de pirólisis dependen de varios factores: de la materia prima, de las condiciones de operación, del sistema de condensación utilizado entre otras (Fonts, 2010). Por este motivo, para valorar las aplicaciones de estos líquidos, es imprescindible su previa caracterización físico-química.

Tal como se explicó anteriormente, de los experimentos realizados se recogieron las 4 muestras de la fracción orgánica del líquido (bio-oil) obtenidas de cada uno de los cuatro experimentos y una muestra de la fracción acuosa (mezcla de las fracciones acuosas producidas en los 4 experimentos). Los bio-oils producidos tienen un color marrón oscuro y un olor profundo y desagradable. La fase acuosa es transparente, de color marrón y su olor es dulce y desagradable.

Se realizó un estudio de algunas de las propiedades físico-químicas de las muestras líquidas recogidas (densidad, viscosidad, poder calorífico, humedad). Tras lo cual se llevó a cabo un estudio en profundidad sobre la composición química de las distintas muestras de bio-oils. Además, estas muestras fueron fraccionadas mediante distintos disolventes, tal como se explicó en el apartado 3.3.2.3, con el objetivo de caracterizar químicamente a cada una de las fracciones por separado. Para finalizar, se realizó un estudio sobre la estabilidad de estas muestras.

4.2.3.1 Propiedades físico-químicas del producto líquido

Las propiedades analizadas se muestran en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Propiedades físico-químicas de los productos líquidos.

Propiedad	Bio-oil ₁	Bio-oil ₂	Bio-oil ₃	Bio-oil ₄	Fracción acuosa
C (% en peso)	72,2	75,3	69,3	73,0	1,6
H (% en peso)	9,0	9,3	9,8	9,5	-
N (% en peso)	7,5	7,4	7,3	9,1	0,8
S (% en peso)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Humedad (% en peso)	3,5±0,4	2,4±0,9	7,7±0,4	4,1±0,5	87,8±4,9
ρ (kg/m ³)	1.018	993	992	983	1.011
pH	7,5	8,5	8,9	9,1	9,7
PCS (MJ/kg)	33,9±0,3	36,4±0,2	32,9±0,3	35,2±0,3	n.a.
NH ₃ (mg/l)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2323,6

n.a. = no analizado

El contenido en agua encontrado en los análisis a los 4 bio-oils es bajo, excepto en el caso de la muestra correspondiente al experimento en el que se alimentó solamente harina de carne (Bio-oil 3). Quizás, debido a esto, la muestra de bio-oil₃ (la correspondiente al experimento 3 de la Tabla 4.12), presenta al valor más bajo de poder calorífico superior. Los valores de poder calorífico de dichas muestras son similares a los valores de los bio-oils obtenidos en la pirólisis de otros sólidos como lodos de depuradora (Fonts y cols., 2009b) y bastante mayores que el poder calorífico del líquido obtenido de la pirólisis de madera o bagazo (Chiaramonti y cols., 2007). Basándonos únicamente en los valores de los poderes caloríficos, estos bio-oils podrían ser usados como sustitutos de combustibles fósiles o de gasolinas, sin embargo, su análisis elemental muestra un alto contenido en nitrógeno, lo que haría necesario un tratamiento previo para reducir el contenido en nitrógeno.

El contenido en agua de la fase acuosa es muy alto al igual que su valor de pH. El carácter básico de esta fase se debe a la presencia de compuestos nitrogenados (cuya identificación se explica más adelante en este mismo apartado) que provienen de la pirólisis de la proteína contenida en las harinas cárnicas. El contenido en nitrógeno amoniacal de este líquido es diez veces menor al contenido encontrado en la fracción acuosa procedente de la pirólisis de lodos de depuradora (Fonts, 2010). Basándonos en estas propiedades, la fase acuosa podría ser utilizada como fertilizante líquido. El uso como fertilizante de las fracciones orgánicas del líquido de pirólisis obtenido en los 4 experimentos, fue evaluado con posterioridad, tal como se describe más adelante en este mismo apartado.

Se estudió la evolución de la viscosidad aparente de las 5 muestras líquidas con la velocidad de giro del usillo (Figura 4.26).

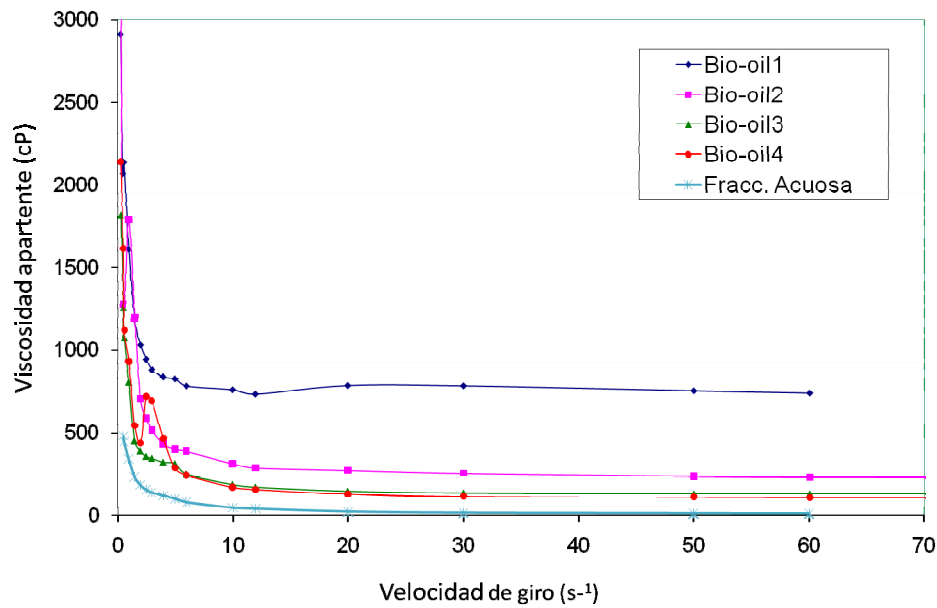


Figura 4.26. Viscosidad aparente de las muestras de bio-oil y fracción acuosa, en función de la velocidad del usillo.

Se observa que a elevadas velocidades del usillo (velocidad $\geq 10 \text{ s}^{-1}$) todas las muestras se comportan como un fluido newtoniano y se observa que el valor de la viscosidad es constante, es decir, no dependen de la velocidad de giro del usillo. Sin embargo, a velocidades menores de 10 s^{-1} , los líquidos se comportan como fluidos pseudoplásticos. Además, se observa que la viscosidad aparente de la muestra bio-oil₁, es mayor que la viscosidad del resto de las muestras. Según Oasmaa y Kuoppala (2003c), este elevado valor de viscosidad está directamente relacionado con un mayor contenido en compuestos insolubles en agua y un menor contenido en compuestos solubles en éter. Esta tendencia se cumple tal y como se muestra más adelante en la Figura 4.31.

Una manera de caracterizar el producto líquido obtenido de la pirólisis de biomasa con vistas a evaluar sus posibles usos, es estudiar su estabilidad. Durante su almacenamiento, los compuestos químicos que forman parte de los bio-oils pueden interaccionar, cambiando así alguna de sus propiedades físico-químicas como la viscosidad o el contenido en agua (Diebold y Czernik, 1997). Para simular los posibles cambios físico-químicos que pueden sufrir estas muestras, Oasmaa y Peacocke (2010), propusieron un método de actuación que simula el almacenamiento de estas muestras durante 1 año a temperatura ambiente. Para ello, se calientan las muestras a 80 °C durante 24 h y se miden sus viscosidades y contenido en agua transcurrido dicho tiempo. Tras realizar el estudio con las 4

muestras de bio-oil obtenidas en los experimentos, se observó que la viscosidad de las muestras bio-oil₁, bio-oil₂ y bio-oil₃ se incrementaron en un 189,4%, 9,8% y 60,4% respectivamente (valores calculados como valor medio de las viscosidades a las distintas velocidades de giro del usillo). Sin embargo la viscosidad de la muestra bio-oil₄ disminuyó en un 13,8% después del estudio. Con el contenido en agua pasó algo parecido, el contenido en agua de las muestras bio-oil₁, bio-oil₂ y bio-oil₃ se incrementó hasta un 12,9%, mientras que el contenido en agua de la muestra bio-oil₄ disminuyó en un 19,3%. La disminución de la viscosidad de esta muestra se atribuye al aumento en su contenido en agua el cual podría ser debido a posibles reacciones de polimerización (Oasmaa y Kuoppala, 2003c).

Estos resultados muestran que los líquidos obtenidos de la pirólisis de harinas cárnicas no pueden considerarse estables. Los líquidos de pirólisis obtenidos de otros materiales se consideran no estables en general. Esto es debido a la presencia de compuestos oxigenados, responsables de la poca estabilidad del líquido de pirólisis debido a su elevada reactividad. Sin embargo, existen procedimientos específicos aplicables a los líquidos de pirólisis para mejorar la estabilidad de este líquido, basados en la deshidroxigenación de estos líquidos (Gutiérrez y cols., 2009). Dichos procedimientos son similares a los usados en el refinado de las fracciones del petróleo (Bej, 2002).

4.2.3.2 Composición química de las muestras de bio-oil

La composición química de las cuatro muestras de bio-oil fue analizada por cromatografía de gases GC/MS con una probabilidad de más del 70% y en su mayoría en más del 90%, siguiendo el método explicado en el apartado 3.2.4.7. En las Figuras siguientes se muestra la composición de las cuatro muestras de bio-oils. Se observa que la composición de las cuatro muestras es similar, diferenciándose entre ellas en la abundancia de los compuestos químicos.

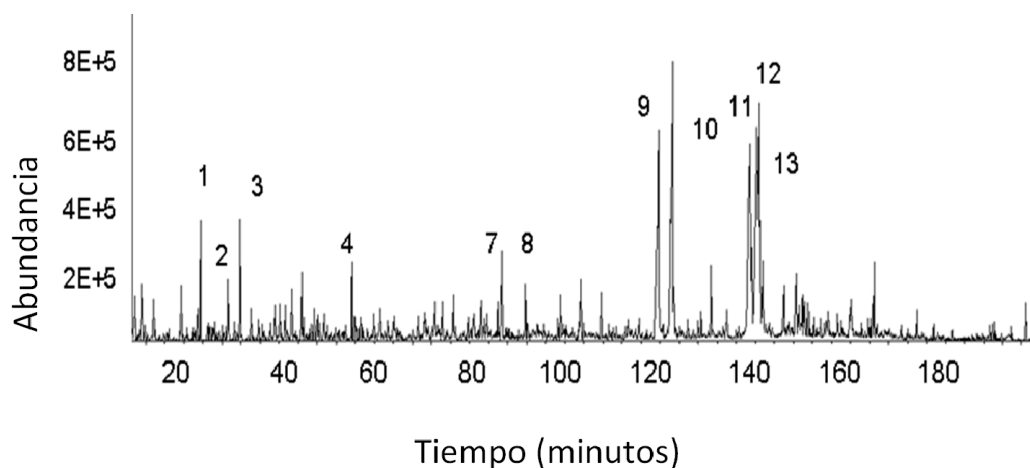


Figura 4.27. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 1 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) Fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (7) 5-metil-Inzoldina, (8) 2-metoxi-6-2, propenil-fenol, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico.

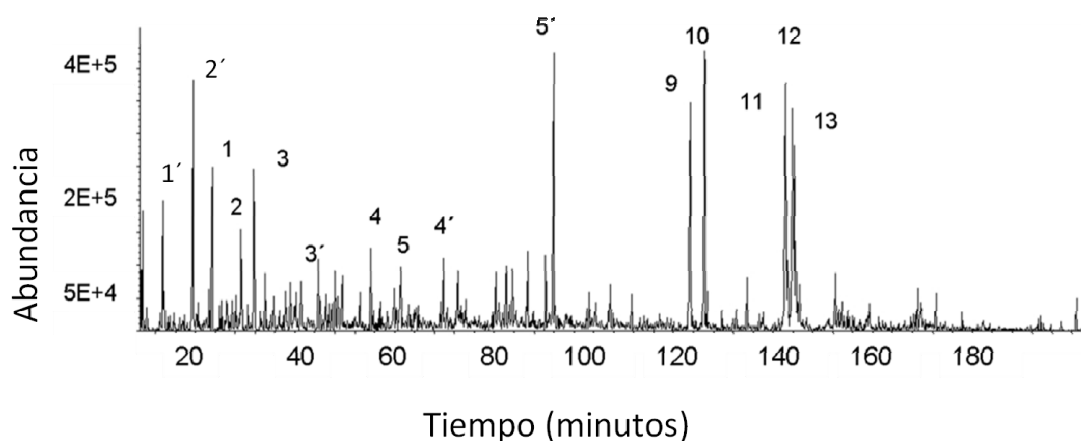


Figura 4.28. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 2 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1') Pentanol, (2') ácido fórmico, (3') 2-metoxi-fenol, (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (5) 1-pentadeceno, (4') Indol, (5') DL-Arabinosa, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico.

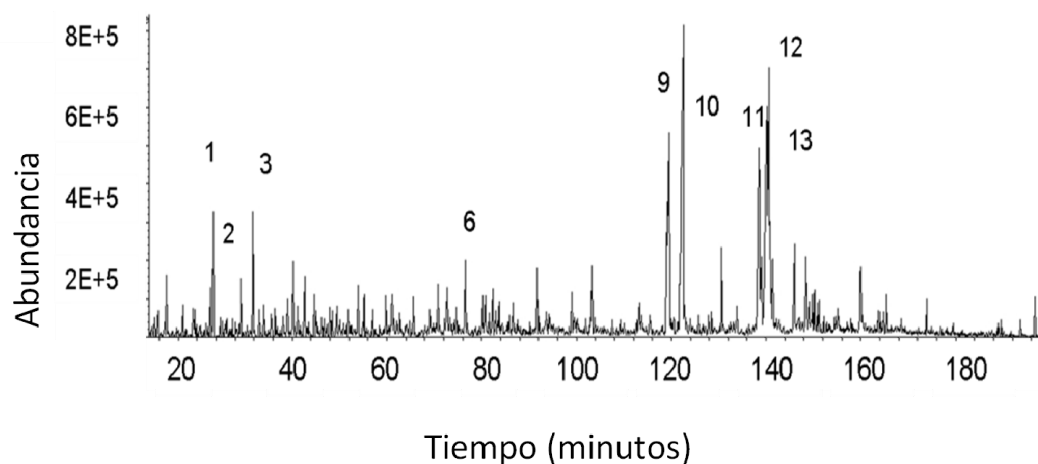


Figura 4.29. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 3 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (6) 2-metil-benzonitrilo, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico.

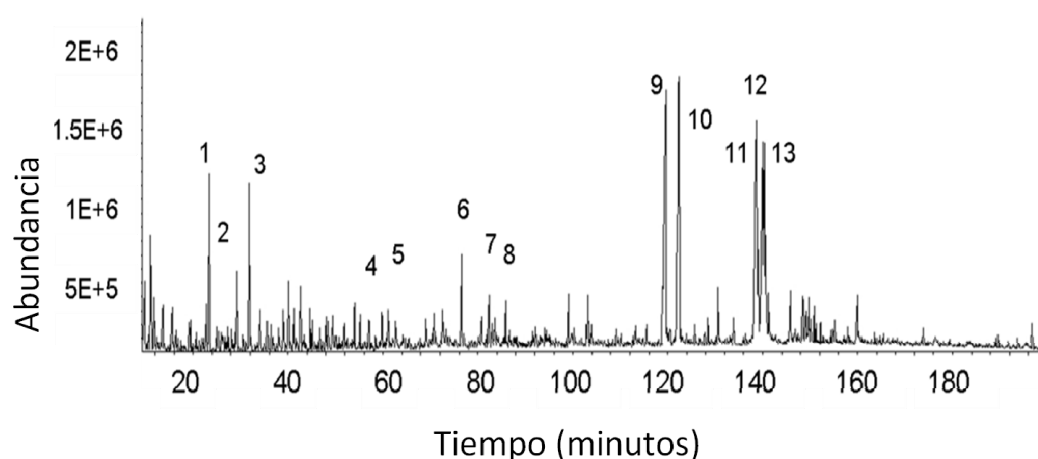


Figura 4.30. Composición química de la fracción orgánica procedente del experimento 4 de la Tabla 3.14. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (5) 1-pentadeceno, (6) 2-metil-benzonitrilo, (7) Indol, (8) 2-metoxi-6-2, propenil-fenol, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico.

Estas muestras contienen principalmente ácidos grasos (ácido hexadecanoico y ácido oléico entre otros), nitrilos (octadecanonitrilos y oleonitrilos) y algunos ésteres grasos (ácido octadecanoico, 2-propenil ester, ácido 6,9-octadecadiinoico metil éster). Además de estos, se han identificado algunos compuestos presentes en la grasa de las harinas cárnicas, como el colesterol o el colesteno. Cabe destacar la presencia de numerosos compuestos formados por anillos aromáticos con distintos grupos funcionales como fenoles (metil fenol, etil fenol, nitro-fenol, bencenediol, metoxi-propenil-fenol), bencenos con cadenas alifáticas de entre 5 y 8 carbonos (C₅-C₈), algunas anfetaminas sustituidas (2,5 dometoxi 4-etil anfetamina) y compuestos

aromáticos con grupos nitrilo (benzonitrilo y bencilnitrilo). Se han identificado, además, algunos azúcares procedentes de la pirólisis de carbohidratos (D-ribosa, DL-arabinosa o O-metilmanosa), algunos hidrocarburos alifáticos (pentadeceno, pentadecano y hexadecano) y algunos compuestos de bajo número de carbonos con diferentes grupos funcionales (pentanol, ácido fórmico y glioxima). Al igual que los extractivos de las harinas cárnicas, la fracción orgánica del líquido procedente de su pirólisis debe contener triglicéridos. Estos triglicéridos deben aparecer en el líquido de pirólisis porque no se descomponen durante el proceso termoquímico, sin embargo, no son detectables mediante análisis cromatográfico de gases (Fonts y cols., 2009b). Se observa que los cromatogramas correspondientes a las muestras obtenidas a temperaturas similares (Figuras 4.27, 4.29 y 4.30 correspondientes a las muestras orgánicas de los experimentos 1, 3 y 4) son prácticamente idénticos, lo que sugiere que los compuestos orgánicos detectados no proceden de la fracción ósea de las harinas, sino de su fracción cárnica.

Además de los análisis cualitativos, se llevaron a cabo análisis semi-cuantitativos mediante detector de ionización de llama GC-FID. En la Tabla 4.16 se muestra el porcentaje de área de cada uno de los compuestos identificados en los cuatro bio-oils.

Tabla 4.16. Compuestos orgánicos detectados en las muestras orgánicas.

Compuesto número	Familia química	Compuesto	% de área			
			Bio-oil ₁	Bio-oil ₂	Bio-oil ₃	Bio-oil ₄
1	2	Acetamida	1,2	1,2	1,2	5,7
2	1	Pentanol	1,8	4,2	1,8	5,2
3	1	Ácido fórmico	0,8	3,9	0,5	2,2
4	4	3-Piridinol	0,5	0,5	0,1	2,0
5	3	Fenol	1,5	2,4	1,9	6,1
6	3	2- methyl fenol	1,4	2,2	1,4	3,4
7	3	4- methyl fenol	1,8	2,6	2,0	7,1
8	5	pentil-benceno	0,7	1,0	0,7	2,0
9	5	1-metil-4-(2-metilpropil)-benceno	0,4	0,6	0,1	1,7
10	3	3,5-dimetil-1-fenol	0,9	0,9	1,1	3,0
11	3	2,4-dimetil-1-fenol	0,4	0,3	1,0	2,6
12	3	3,5-dimethyl-1-fenol	0,7	0,3	0,1	2,3
13	1	2-hidroxi-5-(1-metiletil)- 2,4,6-Cicloheptatrien-1-ona	1,5	1,0	1,8	5,1
14	3	2-Metoxifenol	0,8	0,7	0,1	1,4
15	5	hexyl-benceno	0,3	0,8	0,4	1,2
16	3	Catecol	1,3	0,4	0,5	0,9
17	1	N-Metil-9-aza-triciclo [6.2.2.0(2,7)]dodec-2,4,6,11-tetraen-10-ona	1,0	0,3	1,0	3,3
18	1	1-Hexadecanol	1,5	1,1	1,8	5,1
19	4	Ácido 3-Piridin-carboxílico	1,0	2,0	0,4	1,1

20	3	5-metil resorcinol	0,7	3,0	0,3	0,4
21	5	heptyl-benceno	0,5	1,0	0,5	1,3
22	6	Tridecano	1,6	0,6	1,9	6,5
23	6	1-Pentadecano	1,7	0,4	2,1	5,9
24	3	2, 6 dimetil fenol	0,5	2,6	0,1	0,4
25	5	octyl-benceno	0,3	3,3	0,6	1,4
26	3	3-Nitro fenol	0,4	0,2	0,7	1,2
27	1	E-14-Hexadecanal	1,1	1,4	1,9	4,0
28	3	2-metoxi-6-(2-propenil)-fenol	0,7	0,6	0,4	1,0
29	4	1H-Indol	0,6	1,9	1,0	3,8
30	4	4,5,6,7-tetrahidro-4,7-dimetil-5-tioxo- Imidazo[4,5-e][1,4]diazepin-8(1H)-ona	0,3	0,6	0,6	0,2
31	5	nonil-benceno	0,6	0,3	0,6	1,4
32	1	2-metil-1-hexadecanol,	1,7	0,7	2,0	7,1
33	7	Ácido acético, cloro-, hexadecil éster	0,9	2,6	1,1	3,1
34	4	3-metil 1H-Indol	0,7	0,8	0,0	2,1
35	3	2-metoxi-6-(2-propenil)-fenol	1,3	1,9	0,3	0,3
36	1	DL-Arabinosa	0,7	0,7	0,9	0,1
37	5	1,1'-etiliden bis-3,4-dimetil-benceno	0,2	4,6	0,2	0,9
38	2	Tetradecanonitrilo	0,8	0,3	0,8	3,3
39	1	Ácido tetradecanoico	1,0	0,7	1,2	2,5
40	3	3-(3'-metoxi-4'-hidroxifenil)propan-1-ol	0,6	0,8	0,2	0,3
41	1	Ácido 2,6,10-trimetil-9-Undecenoico	1,0	0,6	2,6	3,0
42	2	Pentadecanonitrilo	10,0	7,3	6,7	33,0
43	1	Ácido hexadecanoico	13,4	7,4	14,6	27,9
44	7	7-Cloro-3,4-dihidro-3-[4-piridin-l]- 1,9(2H,10H)-acridinadiona	0,4	0,5	0,4	1,3
45	2	Hexadecanonitrilo	1,0	0,4	1,3	2,5
46	1	Ácido heptadecanoico	0,5	0,8	0,4	1,2
47	1	1-(1-octenil)-2-ol-1-ciclopenten-3-ona	2,2	0,6	0,6	0,1
48	2	Heptadecanonitrilo	4,8	6,9	5,9	33,0
49	2	Octadecanonitrilo	3,4	0,3	2,1	8,2
50	2	Oleonitrilo	2,5	1,5	2,2	16,7
51	1	Ácido oléico	11,0	5,7	9,2	14,9
52	1	Ácido octadecanoico	2,2	3,8	7,9	4,3
53	1	Ácido trans-9-octadecanoico	3,1	1,4	1,9	1,8
54	1	Ácido ciclohexano carboxílico, undec- 10-enil éster	0,3	0,8	0,1	1,8
55	1	Ácido 9,12-octadecadienoico	1,1	0,9	2,4	2,4
56	5	1-decil-1,2,3,4-tetrahidro- naftaleno	0,7	1,2	0,9	2,2
57	8	2-metilene-, (3á,5à)- Colestan-3-ol,	0,7	0,2	0,6	1,4
58	1	Ácido octadecanoico , 2-propenyl éster	0,6	0,1	0,7	1,2
59	5	[1-(1-ciclohexen-1-yl)etil]-benceno	0,5	0,3	0,4	1,5
60	4	5-etil-2-metil-4-benzoil- Oxazol	0,4	0,3	0,7	1,6
61	1	Ácido 4,7,10,13,16,19- docosaheptaenoico, metil éster	0,5	0,2	0,2	0.,9
62	1	Oxaciclotetradeca-4,11-diino	0,3	0,2	0,3	0,7
63	1	Ácido 6,9-Octadecadienoico, metil éster	0,3	0,6	0,4	1,0
64	1	Ácido 2,5-Octadecadienoico, metil éster	0,3	0,4	0,1	0,2
65	8	Androst-2,16-dieno	0,2	0,1	0,9	2,1
66	8	Metil abietato	0,4	0,1	0,9	1,7
67	2	Oleamida	0,4	0,1	0,7	0,5
68	5	1-octyl-1,2,3,4-tetrahydro- naftaleno	0,2	0,3	0,2	0,4
69	3	Procaína	0,3	0,7	0,1	0,2
70	3	Ácido1-fenantrenicarboxílico	0,6	0,3	0,2	0,1
71	1	1-Monooleoilglicerol	0,4	0,2	0,4	0,7
72	8	Colesterol	0,4	0,2	0,4	0,9

Además, se han clasificado los compuestos por familias químicas tal como se muestra en la Tabla 4.17. Como se puede observar en dicha tabla, los compuestos más abundantes en las muestras son compuestos alifáticos con grupos funcionales oxigenados (principalmente ácidos grasos), nitrogenados (nitrilos grasos) y compuestos aromáticos oxigenados y/o nitrogenados (especialmente fenoles y sus metil- y etil- derivados).

Tabla 4.17. % de área de las distintas familias químicas presentes en las fracciones orgánicas.

<i>Familia química</i>	<i>número</i>	<i>% de área</i>			
		Bio-oil ₁	Bio-oil ₂	Bio-oil ₃	Bio-oil ₄
Compuesto alifáticos con grupos funcionales oxigenados	1	48,1	37,9	54,2	34,8
Compuesto alifáticos con grupos funcionales nitrogenados	2	24,2	18,1	20,9	37,0
Compuestos aromáticos con grupos funcionales oxigenados y/o nitrogenados (principalmente fenol y derivados)	3	13,9	19,9	10,2	11,1
Compuestos aromáticos con heterociclos (heteroátomos N y/o O) algunos de ellos sustituidos con diferentes grupos funcionales (principalmente piridina, indol y sus derivados)	4	3,4	6,1	2,8	3,9
Hidrocarburos aromáticos	5	4,3	13,3	4,5	5,0
Hidrocarburos alifáticos	6	3,2	1,0	4,0	4,5
Compuestos que contienen cloro	7	1,3	3,1	1,4	1,6
Esteroides y sus derivados	8	1,6	0,6	1,9	2,2

En la Tabla 4.17 se puede observar que la muestra bio-oil₃ tiene la mayor proporción de compuestos alifáticos oxigenados, lo que puede ser debido a las condiciones de operación a las que se generó dicha muestra, la menor temperatura, la menor relación estequiométrica y usando HC-Brasil como materia prima. Según Fonts y cols. (2009a) y (2009c) la proporción de este tipo de compuestos es menor cuando la pirólisis se desarrolla a bajas temperaturas o cuando la proporción de cenizas en el sólido de partida es mayor, cumpliéndose en este caso, este último requisito. La proporción de compuestos alifáticos nitrogenados es menor en las muestras obtenidas a temperaturas altas. Esta tendencia se cumple en el caso de la muestra bio-oil₂, obtenida a la mayor temperatura. Se puede observar además, que algunos de los alcoholes y amidas encontrados en los extractivos de las harinas cárnicas, se encuentran en una mayor proporción en las muestras orgánicas

obtenidas a las temperaturas más bajas. El incremento de la temperatura puede provocar la desaparición de estos compuestos y la formación de otros como son los hidrocarburos alifáticos, los cuales no se identificaron en el sólido de partida pero sí en las muestras de bio-oils. La menor cantidad de hidrocarburos alifáticos y esteroides se han encontrado en la muestra bio-oil₂. Esto es debido a que estos compuestos desaparecen a elevadas temperaturas de operación, tal como fue observado por Fonts y cols., (2009a) y (2009c).

Tras el análisis individual de cada muestra de bio-oil, se realizó el fraccionamiento con disolventes de dichas muestras y su correspondiente análisis.

4.2.3.3 Fraccionamiento con disolventes

El fraccionamiento con disolventes se realizó de acuerdo al método explicado en el apartado 3.3.2.3. En la Figura 4.31 se puede observar que la mayor parte de los compuestos presentes en las muestras de bio-oils son compuestos no solubles en agua (WIS) (entre un 70 y un 86% en peso de los compuestos), lo que es indicativo de su marcado carácter no polar.

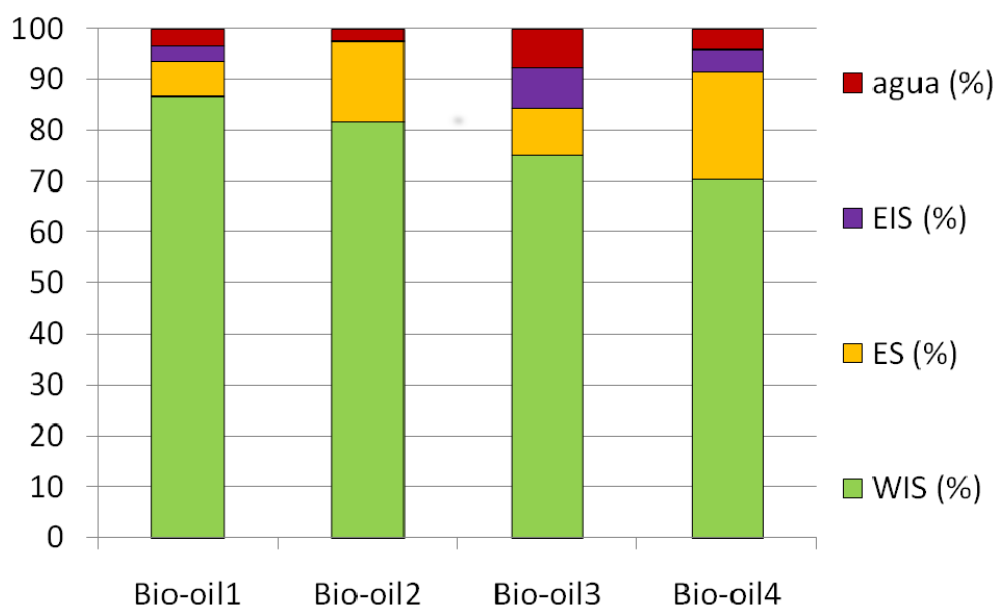


Figura 4.31. Proporción de las distintas fracciones obtenidas tras el fraccionamiento de los bio-oils. EIS (compuestos insolubles en éter), ES (compuestos soluble en éter) and WIS (compuestos insolubles en agua).

Estos líquidos procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas tienen una proporción de compuestos WIS mucho mayor que la de los líquidos obtenidos en la

pirólisis de biomasa lignocelulósicas (Oasmaa y Kuoppala 2003c). Ésta, es una de las razones del alto poder calorífico de los líquidos de pirólisis de harinas en comparación con los líquidos de biomasa lignocelulósicas.

La mayor parte de los compuestos solubles en agua son compuestos solubles en éter (ES). Estos compuestos están presentes principalmente en la muestra de bio-oil₄ (más de un 20% en peso).

Se realizó también el fraccionamiento con disolventes de la fracción acuosa procedente de los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas. Todos los compuestos encontrados en esta fracción acuosa son solubles en agua (100% WS). De estos compuestos, un 11,6% en peso son ES y un 1,5% en peso con compuestos EIS.

Tras el fraccionamiento con disolventes, se analizó la composición química de cada una de las fracciones obtenidas de este fraccionamiento. Se estudió la composición química de cada una de las fracciones de las muestras de bio-oils y también de las fracciones de la muestra acuosa. Los compuestos encontrados en las fracciones de la muestra acuosa fueron muy similares a los encontrados en las fracciones de los bio-oils, por ese motivo, en el siguiente apartado se muestra la composición química de las fracciones de uno de los bio-oils.

4.2.3.4 Composición química de las fracciones obtenidas tras el proceso de fraccionamiento con disolventes de las muestras de bio-oil

Tras analizar las fracciones obtenidas de las cuatro muestras de bio-oils, se concluyó que la composición de las fracciones respectivas tiene una composición casi idéntica. Por ese motivo, en este apartado a modo de ejemplo, se muestran los cromatogramas y los principales compuestos obtenidos para las fracciones WIS, ES y EIS de uno de las muestras de bio-oil (muestra bio-oil₁).

Los compuestos eluidos por GC/MS de la fracción WIS se muestran en la Figura 4.26. Son principalmente alcanos (C₁₀-C₁₄), alquenos (C₁₀-C₃₅), hidrocarburos aromáticos (C₁₀-C₁₄), compuestos alifáticos oxigenados (alcoholes (C₂-C₁₂) y fenoles (C₆-C₈)), y compuestos alifáticos nitrogenados (aminas (C₁₂-C₁₅) y nitrilos (C₈-C₁₇)). Además de estos compuestos, se identificaron cetonas (C₇-C₂₂), éteres (C₁₃) y ésteres (C₈-C₁₄), además de unos pocos ácidos grasos (C₉-C₁₆) y furanos (C₆-C₁₂). En

estos análisis se identificaron otros compuestos nitrogenados, con átomos de azufre y cadenas aromáticas (C₁₄-C₁₈).

Se puede observar además que el cromatograma de la fracción WIS es muy similar a los cromatogramas de los bio-oils (Figuras 4.27, 4.28, 4.29 y 4.30). Esto es debido a que la mayor parte de estas muestras están formadas por compuestos WIS.

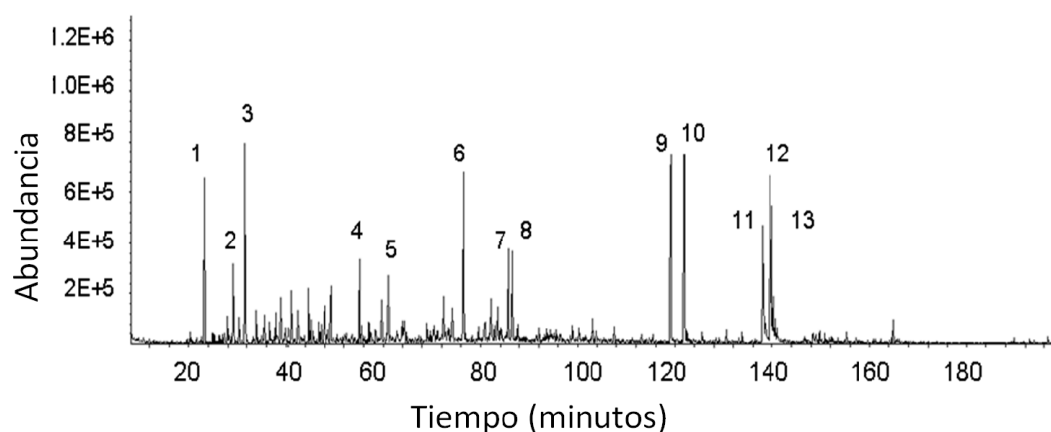


Figura 4.32. Composición química de la fracción WIS. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) fenol, (2) 2-metil-fenol, (3) 4-metil-fenol, (4) ácido 3-piridincarboxílico, (5) 1-pentadeceno, (6) 2-metil-benzonitrilo, (7) 5-metil-Indol, (8) 2-metoxi-6-2, propenil-fenol, (9) pentadecanonitrilo, (10) ácido hexadecanoico, (11) octadecanonitrilo, (12) oleonitrilo, (13) ácido oléico.

Se consiguió identificar a la mayoría de los 55 compuestos detectados en la fracción ES. En el pie de la Figura 4.33, se muestran los 13 compuestos más abundantes encontrados en las fracciones ES. Cabe destacar que la mayor parte de los compuestos identificados en las fracciones ES tienen uno o más de un ciclo aromático con heteroátomos (oxígeno o nitrógeno). Los compuestos más abundantes en estas muestras son los compuestos alifáticos nitrogenados, como aminas (C₂-C₁₇) y amidas (C₈) y los compuestos alifáticos oxigenados, como alcoholes (C₆-C₁₅). Pero además de estos, en menores proporciones se identificaron además algunos ésteres (C₉-C₁₂), compuestos con azufre (C₄-C₁₄), cetonas (C₈-C₁₇) y ácidos (C₈-C₉).

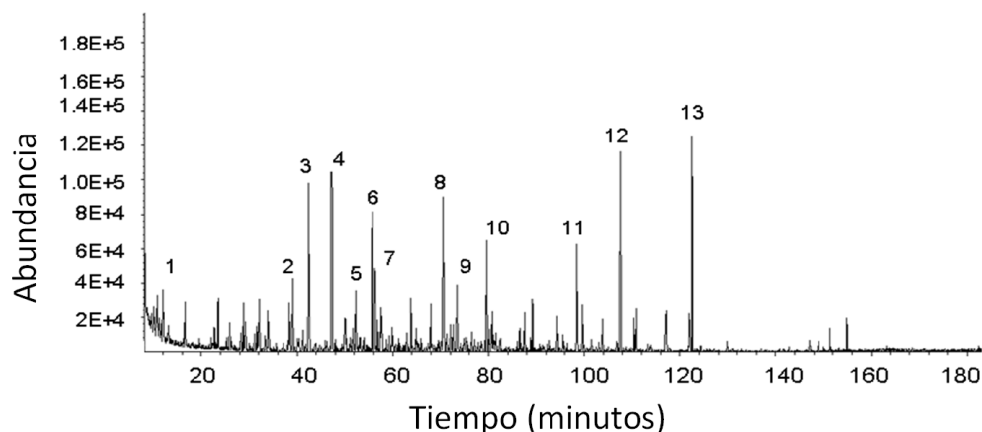


Figura 4.33. Composición química de la fracción ES. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) monoetanolamina, (2) ácido octanoico, (3) N,N-dietil-1,4-bendendiamina, (4) 1,2-bencenediol, (5) 3-metil-2-benzotiazolintiol, (6) 1,4-diamino,2-metoxi-9,10-antracenediona, (7) hidroquinona, (8) 6-metoxi-.alfa.metil-2-naftalenacetnitrilo, (9) 9-metilaminometil antraceno, (10) 2-fenil-benzo [b] tiofeno, (11) 5-isopropil-2-metil benzofenona, (12) 2-hidroxi-5-metoxi-bencenopropanol, (13) 2-(2-fluorobencilideno)-7,8-dimetil-tiazolo [3,2-a] bencimidazol-3(2H)-ona.

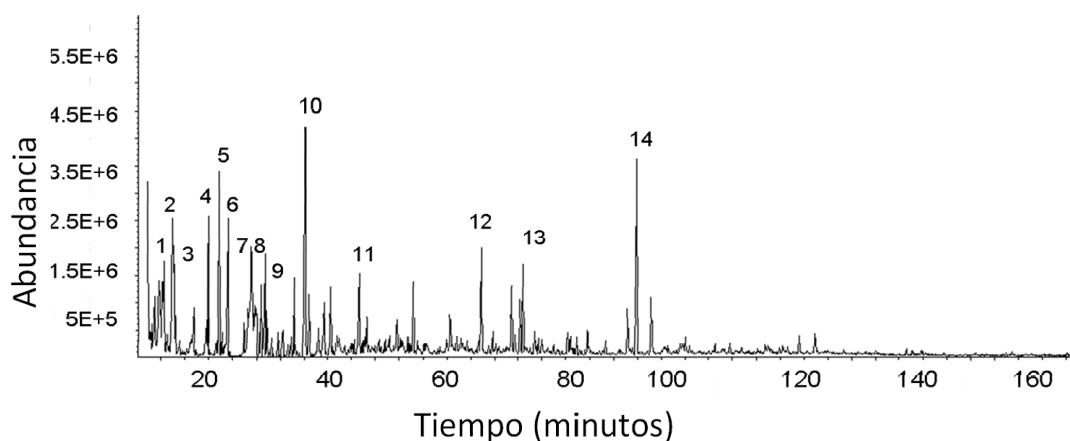


Figura 4.34. Composición química de la fracción EIS. Identificación de los picos en el cromatograma: (1) 4-metil-dl-triptofeno, (2) 1-metoxi butano, (3) 5-metoxi-1-heptanol, (4) 1-hexiloxi-5-metil-hexano, (5) etanol, (6) 1-etiltio-2-metil benceno, (7) cloro benciltrietilamonio, (8) 3-hexildihidroxi-2(3H)-furanona, (9) 6-butil-2,3-dihidroxi-1,1-dimetil-1H-indeno, (10) 1,3,5-trioxano, (11) quinolina, (12) 1,1-oxibis-heptano, (13) 1-(4-trifluorometilfenil)imidazolin-2-tiona, (14) á-D-Arabinopiranososa.

En la fracción EIS se identificaron hasta 62 compuestos distintos. Los más abundantes se muestran en el pie de la Figura 4.34. La mayor parte de estos compuestos son compuestos oxigenados tales como éteres (C_4 - C_{13}) y compuestos nitrogenados como amidas (C_2 - C_4), aminas (C_2 - C_6) y nitrilos (C_{11}). En menores proporciones se identificaron alcoholes (C_2 - C_8), cetonas (C_7) y algunos ácidos (C_2 -

C₄). Lo más característico de estas fracciones es que el número de compuestos nitrogenados presentes es mayor que la proporción de esos compuestos encontrada en la fracción WIS.

Los análisis de la composición química de estas fracciones líquidas se han estudiado con el fin de buscar un posible uso a este líquido. Sin embargo, dada su composición su uso directo no es recomendable. Para poder dar salida a estos líquidos, se tendrían que estudiar posibles vías para la eliminación del nitrógeno presente en estos líquidos. De esta manera, la fracción líquida podría llegar a utilizarse con fines energéticos, ya sea dentro de la misma planta experimental o en otros sistemas. Por otro lado, otra posible vía de gestión para este líquido es la mezcla con biodiesel. Esta solución está siendo estudiada actualmente por miembros del mismo grupo de investigación (GPT).

Tras analizar la composición y las propiedades físico-químicas de los líquidos de pirólisis obtenidos en un reactor de lecho fluidizado, cabe analizar sus posibles aplicaciones.

Según Bridgwater (2003), los líquidos obtenidos de la pirólisis de biomasa pueden ser usados como combustible para transporte, como agente espumante, para producción de electricidad y/o energía (previa combustión en turbina) o para la obtención de productos químicos. Algunas de estas aplicaciones están siendo estudiadas actualmente. Por ejemplo, la empresa Dynamotive está tratando estos líquidos para obtener fertilizantes biodegradables de lenta liberación de nitrógeno. Debido a su contenido en fenoles, estos líquidos pueden actuar como insecticidas y fungicidas, según Meier y cols. (2001) e incluso ser posibles sustitutos de las resinas fenólicas.

Las fracciones orgánicas de líquidos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas tienen un poder calorífico de aproximadamente 35 MJ/kg y un contenido en agua menor del 7,7% en peso. Según Oasmaa y cols. (2005) el poder calorífico de estos líquidos sería suficientemente elevado (al menos deben tener un PCS \geq 18 MJ/kg) y su contenido en agua suficientemente bajo (el máximo permitido es 26% en peso), para usarlos como combustibles en motor diesel y en turbina. Sin embargo, el contenido en nitrógeno de estos líquidos supera con creces el máximo establecido por Diebold y cols. (1997a) para aceptar su uso como combustible (máximo permitido es de 0,4% en peso). Por este motivo, antes de plantear su uso

como combustible, estos líquidos deberían ser sometidos a un proceso de desnitrificación, similar al llevado a cabo en las refinerías de petróleo. Otra solución podría ser, mezclar este líquido con biodiesel para reducir la concentración de nitrógeno. Para cumplir con el 0,4% en peso de nitrógeno máximo, el bio-oil (con un contenido medio de 8% en peso de nitrógeno) tendría que mezclarse en proporciones de 5% de bio-oil con 95% de biodiesel (que no contiene nitrógeno).

A pesar de que existen varios posibles usos, en la presente tesis se ha valorado el uso de este líquido como agente fertilizante. A continuación se muestran los resultados obtenidos en dicho estudio.

4.2.4 Uso de las fracciones acuosa y orgánica como fertilizante líquido

Teniendo en cuenta el alto contenido en nitrógeno de la fracción orgánica de los líquidos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado, se podría plantear su uso como fertilizante. Sin embargo, dada la presencia de compuestos químicos nocivos, tales como el fenol, el bio-oil no sería adecuado para usarlo como tal, sin embargo, si podría evaluarse el uso de la fracción acuosa como fertilizante. Por lo tanto, se llevó a cabo un estudio específico para evaluar su efecto fertilizante. Mediante los experimentos llevados a cabo se pretende comprobar el efecto que tiene la adición en agua de riego de una pequeña fracción de la parte acuosa del líquido de pirólisis de harinas sobre el crecimiento de plantas. Para comparar el efecto fertilizante que tendrían los bio-oils, el estudio se va a realizar también con muestras de estos productos.

Se pretende realizar una prueba preliminar que permita analizar (descartar o aceptar) un posible efecto fitotóxico de estos líquidos. Se compara este efecto, con el obtenido tras el riego con abono comercial.

Para realizar los experimentos, se plantó un mismo tipo de cultivo, cebada, en tres macetas. De esta manera, cada uno de los experimentos se realizó por triplicado. Dado que se usaron 4 muestras de bio-oil, una muestra de fase acuosa y además abono y agua, las macetas utilizadas en este estudio preliminar fueron 21. Cada una de esos cultivos se plantó sobre arena lavada. El uso de arena lavada como soporte para plantas es apropiada para fertilizantes que contienen nitratos porque estos son directamente asimilables por las plantas, pero para los que contienen

amoniaco es necesario que la tierra contenga las bacterias que son capaces de transformar el NH_3 en nitratos. Por eso, a pesar de haber usado arena lavada en estos ensayos, se deberían repetir utilizando otro tipo de soporte, para estudiar su efecto.

Las plantas se regaron con disoluciones preparadas con 25 ml de cada una de las muestras líquidas (bio-oil y fracción acuosa) en 1 l de agua. Las plantas se empezaron a regar cuando las hojas empezaron a salir y, se regaron una vez a la semana con 100 ml de estas disoluciones. Transcurridos dos meses, se midió la cantidad de clorofila en las hojas de cada una de dichas plantas. Para ello, se realizaron 24 medidas de clorofila en las hojas mediante un equipo específico denominado Chlorophyllmeter SPAD-502. Dicho equipo mide una propiedad relativa a la cantidad de clorofila de la hoja (valor SPAD) y esta a su vez, está relacionada con la cantidad de nitrógeno en la planta (Hoel y Solhaug 1998) y por lo tanto es indicativo de lo nutrida que está la planta. Cuanto mayor es el valor SPAD medido en una planta más nutrida estará dicha planta. Existe bibliografía sobre otros métodos para medir el contenido en clorofila (Pégola y cols., 2009).

En la Figura 4.35 se puede observar el aspecto que presentaron las plantas tras los dos meses de ensayos. Las plantas regadas con diluciones de el bio-oil procedente del experimento 1, se corresponde con la imagen denominada Exp. 1. No se dispone de imágenes correspondientes al aspecto de las plantas regadas con las muestras correspondientes a los bio-oils de los experimentos 2 y 3, pero son similares.

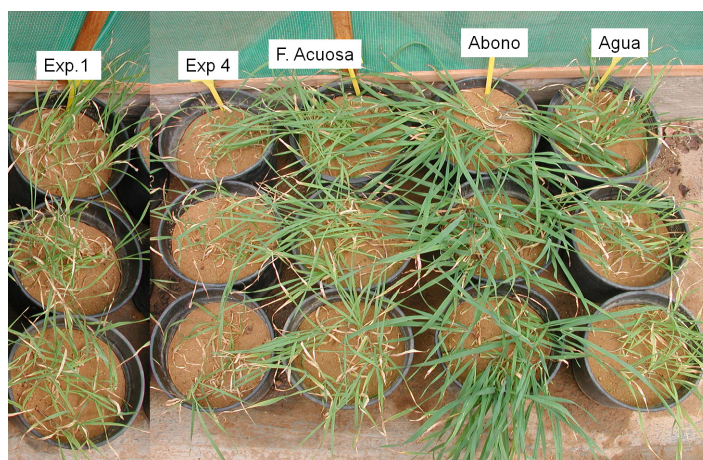


Figura 4.35. Aspecto de las plantas tras ser regadas con las muestras diluidas de los líquidos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado, con abono y con agua.

A simple vista, se observa que el aspecto de las tres plantas regadas con disoluciones de la fracción acuosa presenta un aspecto bastante parecido a las plantas regadas con agua. Además de una comparación visual, se compara también el valor medio SPAD obtenido en todos los casos. Los valores medios de dichos se evalúan mediante un análisis ANOVA unifactorial (ver Figura 4.36).

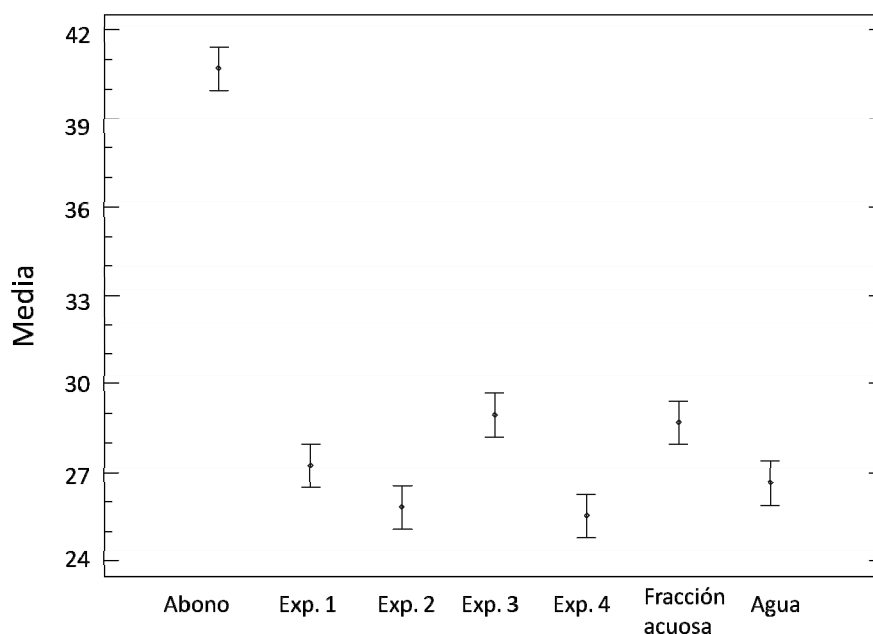


Figura 4.36. Valores medios SPAD obtenidos en los ensayos de fertilidad.

Para que el análisis ANOVA unifactorial sea fiable, se comprobaron las tres premisas necesarias. Para ello se comprobó que no aparezcan puntos anómalos entre los datos experimentales mediante un análisis “Box and Whiskers”, además el test “Shapiro-Wilks” determinó que la distribución de los datos experimentales corresponde a una distribución normal. Por último, mediante el test “Levene’s” se pudo determinar que la varianza de todos los datos es similar. Tomando como base los resultados obtenidos del análisis ANOVA unifactorial (ver Figura 4.36), se observa que el mayor valor medio de SPAD, es el tomado en las plantas que fueron regadas con una disolución de abono comercial. Las plantas regadas con otras disoluciones, presentan valores medios de SPAD muy por debajo de los obtenidos con plantas regadas con abono comercial. En la Figura 4.31 se observa además que las plantas regadas con agua y con disoluciones preparadas con bio-oils obtenidos en los experimentos 1, 2 y 4 no muestran diferencias significativas (con un nivel de confianza del 95%). Sin embargo, los resultados obtenidos de las plantas

alimentadas con disoluciones preparadas a partir del bio-oil₃ y de la fracción acuosa, a pesar de ser muy similares entre ellas mismas, son ligeramente mejores que el resto. Para intentar comprender estos resultados, se indagó en las propiedades óptimas que deben tener los fertilizantes. Entre otras características, es importante que los materiales fertilizantes posean una relación C/N de entre 25-40. Sin embargo, ninguno de los productos evaluados (salvo el abono comercial) cumple dicha característica. Por otro lado, se observa que a pesar de que el contenido en nitrógeno en las muestras de HC-Canadá (materia prima del experimento 3) es mayor que el contenido en la materia prima usada en el resto de los experimentos, el nitrógeno presente en el bio-oil₃ no es mayor que en el resto de bio-oils. Sin embargo, se observa que el contenido en nitrógeno del char obtenido en ese experimento es considerablemente mayor que en el resto, tal y como se comenta más adelante.

Basándonos únicamente en los datos obtenidos en estos ensayos, la fracción acuosa podría ser usada como fertilizante, sin embargo, es importante conocer la composición química de dicho líquido. La composición química de la fracción acuosa no ha sido estudiada durante esta tesis, sin embargo, cabe esperar que contenga compuestos aromáticos similares a los compuestos presentes en los bio-oils (descritos en este mismo apartado). Por esta razón, a pesar de ser un buen fertilizante, no podría ser usado debido a la toxicidad y carcinogenicidad de este líquido, ya que según el RD 824/2005, un fertilizante debe ser inocuo para la salud y el medio ambiente.

4.2.5 Caracterización del producto sólido

Muestras del sólido carbonoso obtenido en los experimentos de pirólisis de harinas cárnicas fueron recogidas y analizadas.

4.2.5.1 Caracterización química del producto sólido

En la Tabla 4.18 se muestran los análisis de los *chares* procedentes de cada uno de los 4 experimentos llevados a cabo.

Tabla 4.18. Análisis elemental e inmediato de la fracción sólida y composición de sus cenizas.

Propiedad	<i>Char</i> ₁	<i>Char</i> ₂	<i>Char</i> ₃	<i>Char</i> ₄
Humedad (% en peso)	1,7	2,5	2,7	1,9
Cenizas (% en peso)	62,9	77,3	63,7	71,2
Volátiles (% en peso)	16,1	8,8	15,8	12,3
Carbono fijo (% en peso)	19,3	11,4	17,7	14,6
C (% en peso)	28,5	15,8	25,3	19,6
H ^a (% en peso)	1,8	0,9	1,6	1,3
N (% en peso)	2,8	2,3	4,4	3,5
S (% en peso)	0,1	0,1	0,1	0,1
PCS (MJ/kg)	4,1±0,4	3,2±0,3	4,5±0,5	3,4±0,5
Al ₂ O ₃ (% en peso)	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO (% en peso)	32,0	24,1	28,1	31,6
Fe ₂ O ₃ (% en peso)	0,2	0,6	0,5	0,4
K ₂ O (% en peso)	0,8	0,5	0,8	0,6
MgO (% en peso)	0,8	0,5	0,6	0,7
Na ₂ O (% en peso)	1,3	0,9	1,3	1,2
TiO ₂ (% en peso)	0,0	0,0	0,0	0,0

^aEl % de hidrógeno incluye el hidrógeno de la humedad.

Fuente: Cascarosa y cols. (2011b).

Se observa que el sólido carbonoso tiene una alta concentración en cenizas. Esto es debido a que, para que el proceso sea autotérmico, una parte del *char* generado se quema en el interior del mismo lecho fluidizado, suministrando energía al proceso y favoreciendo la producción de los productos líquido y gaseoso. Debido a su elevado contenido en Ca, este sólido podría utilizarse como adsorbente de algunos gases, tales como el H₂S. A escala comercial, otros sólidos cuyo contenido en principalmente Ca y Mg son los utilizados para dicho fin (dolomita). Para evaluar dicho uso, en el apartado siguiente (apartado 4.3) se estudia el posible uso de este producto sólido como material para la retención del azufre presente en corrientes gaseosas.

El nitrógeno contenido en el *char* obtenido en el experimento 3 (*char*₃) es mayor que en el resto de residuos sólidos. Esto es debido a que el sólido alimentado en este experimento (HC-Brasil) tienen mayor contenido en nitrógeno que las H-Brasil alimentadas en los otros tres experimentos. Además, parece que la temperatura afecta al contenido en nitrógeno en las muestras sólidas. Se observa que el *char* con la menor concentración de nitrógeno se obtiene a la mayor temperatura de operación (experimento 2). Esta tendencia había sido observada anteriormente por Ayllón y cols. (2006) en su estudio sobre la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fijo.

Tomando como base las propiedades de este producto sólido, además de evaluar su uso como material adsorbente, se puede depositar en vertederos autorizados. Otros autores (Gulyurtly y cols., 2005; Paisley y col., 2005) han analizado los *char*s procedentes de la combustión de harinas, concluyendo que el depósito en vertedero de dicho producto sólido es apropiado y no peligroso.

4.2.6 Recuperación de la energía contenida en el sólido y en el bio-oil

Tras analizar el poder calorífico del *char* y de la fracción orgánica del líquido de pirólisis se evaluó cuánta de la energía contenida en el material sólido de partida, se recuperó en dichos productos. Para ello se utilizaron los rendimientos a *char* y los valores de sus poderes caloríficos mostrados en las Tablas 4.14 y 4.18 respectivamente. Como se ha comentado anteriormente, el rendimiento exacto a la fracción líquida orgánica no se conoce, por ese motivo, se ha tomado un dato bibliográfico.

Cortez y cols. (2011) estudiaron la pirólisis de otras biomásas (caña de azúcar, residuos del tabaco) usando la misma tecnología y obtuvieron los siguientes resultados: un rendimiento a *char* de entre 20 y 40% (d.a.f.), un rendimiento a la fracción orgánica del líquido de pirólisis de entre 31 y 40% (d.a.f.), un rendimiento al extracto acuoso de un 10% (d.a.f.) y un rendimiento a gas (calculado por diferencia) de entre 29 y 30% (d.a.f.).

Tomando como base este artículo y considerando que las harinas cárnicas producen un alto rendimiento a líquido debido a su contenido en grasas elevado, se ha considerado un valor de rendimiento a fracción orgánica del 35%.

En la Figura 4.37, se muestra el % del valor energético del sólido de partida, recuperado en los productos *char* y fase orgánica.

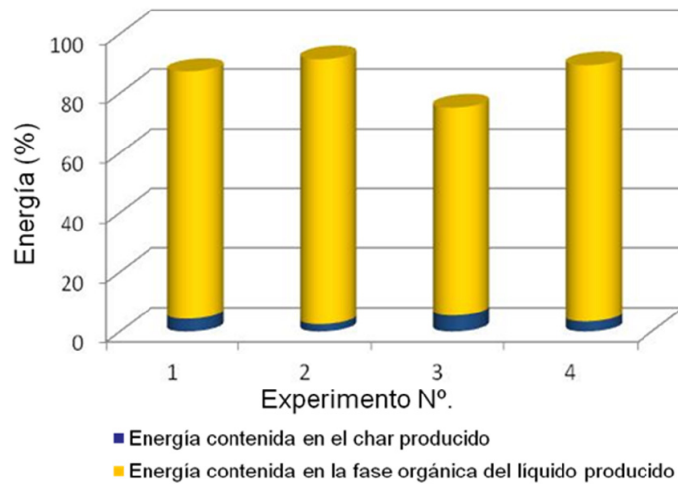


Figura 4.37. Porcentajes de la energía contenida en el sólido de partida, recuperada en los productos sólido y fracción orgánica del líquido de pirólisis.

4.2.7 Estudio preliminar sobre el posible uso de las cenizas del producto sólido para la retención de gas H_2S

Teniendo en cuenta que el *char* procedente de la pirólisis de harinas cárnicas podría utilizarse aprovechando su poder energético, en la presente tesis se evalúa un posible uso de las cenizas de dicho *char*. A continuación se analiza su posible uso como agente desulfurante de un gas de gasificación.

Para evaluar su capacidad de retención de H_2S , se realizaron experimentos con las cenizas procedentes del *char* obtenido en la pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado a tres temperaturas de operación. Los resultados obtenidos (retención de S en %) se comparan con los obtenidos cuando el lecho es dolomita comercial (ver Figura 4.38).

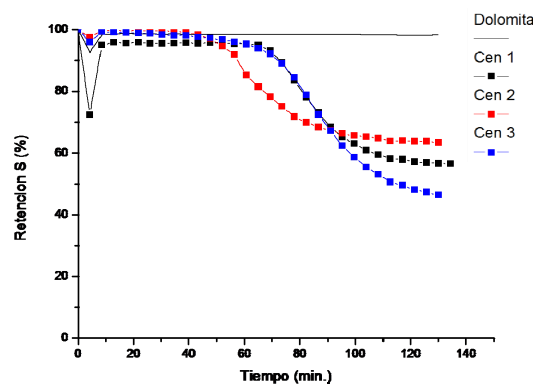


Figura 4.38. Capacidad de retención de S (%) de Cenizas_{exp1}, Cenizas_{exp2}, Cenizas_{exp3}. Además de dolomita a 900 °C y 50 ml NTP/min.

Para poder comparar la capacidad de retención de S de una manera más directa, se han calculado los mg de S que retiene 1 gramo de cada sólido (ceniza) durante un experimento completo (130 min.). Los resultados se muestran en la Tabla 4.19. Se ha identificado el tiempo de ruptura definido como el tiempo para el cual se detecta S en el gas de salida (Adánez y cols., 2005).

Tabla 4.19. Tiempos de ruptura y mg de S retenidos por cada g de ceniza.

		Tiempo de ruptura(min)	mg S ret/g ceniza
Dolomita		900 °C	n.d.
	Ceniza _{exp1}	900 °C	70
	Ceniza _{exp2}	900 °C	50
	Ceniza _{exp3}	900 °C	70

n.d.: no detectado.

Tanto en el Figura 4.37, como en la Tabla 4.19 se observa que la capacidad de retención de las cenizas es notable, pero en ningún caso alcanza el poder de retención de S que se consigue utilizando dolomita como lecho.

Además, se observa que tras aproximadamente 50 minutos de experimento, el gas H₂S empieza a salir. Hay que tener en cuenta que 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, lo que también podría estar teniendo lugar en las muestras de cenizas (García y Takarada, 1999).

Las cenizas correspondientes al *char* 3 proceden de la pirólisis de harinas de carne, mientras que el resto proceden de la pirólisis de harinas de carne y hueso. Parece que este factor no es determinante en los resultados obtenidos. Según la Tabla 3.7, la superficie específica de los *chares* 1 y 2 es ligeramente mayor que la superficie específica de la muestra cenizas₃, sin embargo esto parece no influir en la capacidad de retención de S. La dolomita retuvo una mayor cantidad de S que el resto de sólidos en el mismo tiempo. Si se compara la composición metálica de las cenizas y de la dolomita (Tabla 3.6) se observa que la composición de ambas sólidos

en CaO es similar, sin embargo la concentración de MgO es mucho mayor en la dolomita.

La conclusión derivada de estos resultados es que las cenizas obtenidas del *char* de pirólisis de harinas cárnicas, pueden actuar de material desulfurante, reteniendo casi la misma cantidad de S de la que retienen una dolomita comercial durante más de 50 minutos de experimento. La superficie específica del sólido no es un factor determinante en la capacidad de retención de S, sino que la capacidad de retención tiene que depender de otros factores.

4.2.8 Análisis preliminar de la contribución del proceso de pirólisis de harinas cárnicas al calentamiento global

Tras evaluar el proceso de pirólisis como una posible vía para el aprovechamiento energético de las harinas cárnicas y analizar algunas de las características de los productos sólido y líquido (bio-oil), en este apartado, se lleva a cabo un análisis preliminar para evaluar si este proceso sería adecuado desde un punto de vista medio-ambiental.

En este apartado se describe el estudio preliminar para evaluar el efecto del proceso de pirólisis de harinas cárnicas en lecho fluidizado sobre el medio ambiente. Dicho efecto se representa mediante un factor denominado “factor de calentamiento global” (medido como kg de CO₂). Para calcular este factor se han tenido en cuenta, no sólo los efectos directos del proceso (“Efecto directo”) sino también los posibles efectos derivados del uso de algunos materiales o energía en la propia planta antes (“Efecto indirecto anterior”) y los posibles usos de los productos obtenidos en el proceso (“Efecto indirecto posterior”). Los efectos indirectos anteriores (EIA) y directos (ED) contribuyen de manera positiva en el incremento del factor de calentamiento global, mientras que los efectos indirectos posteriores (EIP) contribuyen de manera negativa, lo que disminuye el factor de impacto total como se verá más adelante.

Los datos aquí presentados sobre el factor “calentamiento global” no se consideran concluyentes, sino que es sólo una parte del análisis del ciclo de vida que podría llevarse a cabo en un futuro de manera más concreta y detallada.

Tras identificar todos los flujos de materia y energía que participan en los procesos descritos en esta tesis, se pueden cuantificar los efectos de dichos flujos.

Para calcular los efectos de los sólidos procesados, del propio proceso (pirólisis) y de los productos, en primer lugar se realizó una recopilación de todos los posibles agentes causantes de un efecto significativo en cada una de los trabajos descritos en el párrafo anterior. En el esquema siguiente se muestran los flujos de componentes (materia y energía) que afectan al cálculo del factor de calentamiento global causado en este proceso.

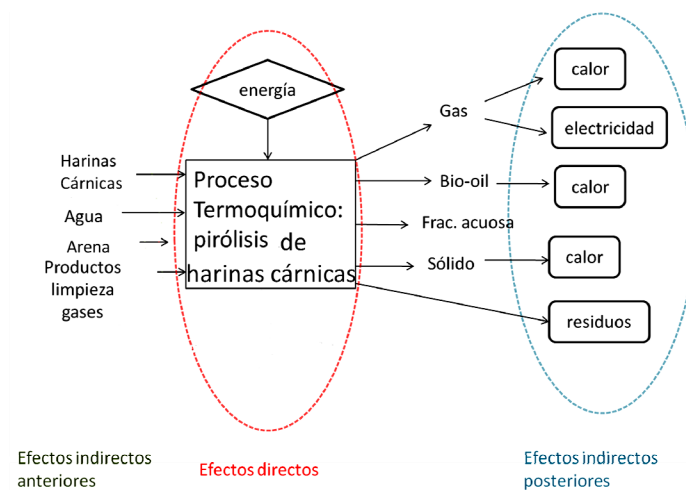


Figura 4.39. Flujos de materia y energía en los procesos evaluados.

Para intentar realizar el estudio lo más transparente posible, se han clasificado los efectos en tres corrientes: corriente indirecta anterior, corriente directa y corriente indirecta posterior. A continuación se explican cada los factores englobados en cada una de estas corrientes.

En la corriente indirecta anterior se engloban las emisiones de CO_2 debidas al suministro y transporte de los materiales que aparecen en la Figura 4.39. Sin embargo, por tratarse de un estudio preliminar se asumen las siguientes hipótesis: no se tienen en cuenta las emisiones debidas a la producción de harinas cárnicas ni ninguno de los posibles efectos indirectos anteriores. Esto es debido a que se parte de la hipótesis de que las harinas son generadas, independientemente de los procesos posteriores a los que se les puede someter. Además, los efectos de la corriente indirecta anterior suelen ser despreciables con respecto a los efectos debidos a los factores englobados en las corrientes directa e indirecta posterior.

Los efectos directos son los debidos al propio proceso y al procesado de los materiales utilizados en él. Las emisiones de CO₂ asociadas a los efectos directos provienen del consumo de energía en los procesos experimentales. En este consumo energético se engloban tanto el consumo eléctrico de la planta, como el contenido energético en los materiales sólidos procesados. Se asume que la emisión de CO₂ debido al consumo energético del carbono contenido en los sólidos es semejante a la producida en la combustión de ese carbono.

En la corriente indirecta posterior se tienen en consideración la producción de energía (en términos de calor y electricidad) que podría conseguirse usando los productos obtenidos en los procesos.

Las contribuciones más importantes al calentamiento global son: las emisiones de CO₂ y las emisiones de N₂O. Dado que los procesos de pirólisis se desarrollan en atmósferas reductoras, se considera que las posibles emisiones de N₂O son despreciables, y por ello no se han tenido en cuenta. Para contabilizar todas las contribuciones se aplican factores de emisión. Estos factores de emisión son factores de conversión de los efectos en las unidades apropiadas para evaluar la contribución de cada factor.

Tabla 4.20. Factores de conversión para evaluar las emisiones que afectan al calentamiento global.

Tipo de proceso	Factor de conversión	Referencia
Provisión de agua	0,2 kg CO ₂ -eq. m ⁻³	EDIP (2004)
Provisión de arena	0,017 kg CO ₂ -eq. kg ⁻¹	EDIP (2004)
Provisión de carbón vegetal	0,00102 kg CO ₂ -eq. kg ⁻¹	Ecoinvent (2007)
Provisión de CaCO ₃	0,0085 kg CO ₂ -eq. kg ⁻¹	EDIP (2004)
Provisión de Ca(OH) ₂	0,92 kg CO ₂ -eq. kg ⁻¹	EDIP (2004)
Provisión de NaOH	3,6 kg CO ₂ -eq. kg ⁻¹	EDIP (2004)
Provisión de NH ₃	2,2 kg CO ₂ -eq. kg ⁻¹	Patyk y Reinhardt (1997)
Provisión de combustible diesel	0,4-0,5 kg CO ₂ -eq. L ⁻¹	Fruergaard y cols. (2009)
Combustión de combustible diesel	2,7 kg CO ₂ -eq. L ⁻¹	Fruergaard y cols. (2009)
Provisión de electricidad	0,1-0,9 kg CO ₂ -eq. kWh ⁻¹	Fruergaard y cols. (2009)
Provisión de calor	0,075 kg CO ₂ -eq. MJ ⁻¹	Fruergaard y cols. (2009)
Tratamiento y depósito de residuos de la limpieza de gases (APC)	10-50 kg CO ₂ -eq. ton ⁻¹ de residuo	Fruergaard y Astrup (2007)
Depósito de cenizas	5-18 kg CO ₂ -eq. ton ⁻¹ de residuo	Manfredi y cols. (2009)

A continuación se muestra la tabla resumen de los factores que se han evaluado en el proceso de pirólisis de harinas cárnicas estudiado en lecho fluidizado y se explican, a modo de ejemplo, los cálculos realizados para la obtención de estos valores. El estudio se ha realizado considerando como material de partida 1 tonelada de harinas cárnicas.

Tabla 4.21. Factores de calentamiento global (FCG) producidos en la pirólisis de 1 tonelada de harinas de carne y hueso (H-España) en un reactor de lecho fluidizado.

Efectos directos	Efectos indirectos posteriores
FCG (kg CO₂ -eq.ton⁻¹): 14-126	FCG (kg CO₂ -eq.ton⁻¹): Calor: entre -621 y -881 Calor y electricidad: entre -590 y -889
FCG (kg CO₂ -eq.ton⁻¹): • CO ₂ biogénico (harinas cárnicas): 0 •Provisión de energía (eléctrica): 14-126	FCG (kg CO₂ -eq.ton⁻¹): • Recuperación de energía mediante la combustión del gas: Sustitución de electricidad: entre -3,1 y -56 Sustitución de calor: entre -34 y -48 • Recuperación de energía mediante la combustión del sólido: Sustitución de calor: entre -36 y -52 • Recuperación de energía mediante la combustión del bio-oil: Sustitución de calor: entre -551 y -781
Contabilizado (por cada tonelada de residuo procesado): •Combustión del carbono biogénico contenido en las harinas: 450 kg C • Provisión de energía (electricidad): 140 kWh	Contabilizado (por cada tonelada de residuo procesado): • Recuperación de energía mediante la combustión del gas: Producción electricidad: entre -31,2 y -62,5 kWh Producción de calor: entre -450 y -637 MJ • Recuperación de energía mediante la combustión del sólido: Producción de calor: entre -487 y -691 MJ • Recuperación de energía mediante la combustión del bio-oil: Producción de calor: entre -7.350 y -10.412 MJ
No contabilizado: • Las emisiones procedentes de los sólidos almacenados. • Emisiones traza de gases. •La construcción de la planta.	No contabilizado: • Tratamiento de la fracción acuosa. • La dispersión de los gases emitidos. • El transporte de los residuos que son depositados en vertederos.

Se considera que la pirólisis de 1 tonelada de harinas cárnicas en lecho fluidizado, podría llevarse a cabo en una planta similar a la descrita en el apartado 3.2.2., donde se consume una potencia eléctrica de 2,4 kW. Teniendo en cuenta que en esta planta se pueden alimentar cantidades de aproximadamente 17-18 kg/h, el consumo energético de la planta para el tratamiento de 1 tonelada de harinas cárnicas es de aproximadamente 140 kWh. Según Fruergaard y cols., 2009, la provisión de energía eléctrica, provoca una emisión de entre 0,1 y 0,9 kg CO₂-eq. kWh⁻¹. Por lo tanto, debido al procesado de las harinas, se están emitiendo entre 14 y 126 kg CO₂. El otro factor que se tiene en cuenta al valorar los efectos directos, es la cantidad de CO₂ emitido debido a la combustión del C contenido en la materia prima. Se considera que casi todo el carbono presente en los sólidos procesados se transforma en CO₂. Para calcular la cantidad de CO₂ se utiliza el factor 44/12 basado en la relación molar del C y el CO₂. Por ejemplo en el caso representado en la Tabla 6.7, se consume 1 tonelada de harinas, que contienen un 45% en peso de carbono, por lo tanto, se consumen 450 kg de carbono. Con el factor de conversión descrito, en la pirólisis de esa tonelada de harinas se emitirían 1.650 kg de CO₂. Pero hay que tener en cuenta que el carbono presente en las harinas cárnicas no es carbono fósil sino que se considera carbono biogénico, por lo tanto las emisiones de CO₂ relativas a dichos materiales serán nulas.

Para calcular la recuperación de energía de los productos, se han aplicado los factores explicados por Astrup y cols., (2009). Dichos factores consideran una eficiencia de entre el 15 y el 30% en la producción de electricidad y de entre un 60 y un 85% en la producción de calor a partir de la energía (poder calorífico) contenida en un material. Se ha calculado la cantidad de CO₂ que dejaría de emitirse si se recuperara calor de todos los productos y la cantidad que dejaría de emitirse si la fracción gaseosa se utilizara para la producción de electricidad. Para llevar a cabo este estudio se han asumido rendimientos del proceso similares a los encontrados por Cortez y cols., 2005 (25% de gas, 35% de bio-oil y 25% de *char*). Los poderes caloríficos de los productos son datos conocidos ($PC_{char}=3,25$ MJ/kg; $PC_{bio-oil}=36,40$ MJ/kg), sin embargo, dado que no se pudo medir el PC_{gas} , para poder llevar a cabo el estudio preliminar, se ha asumido que su valor energético sea similar al calculado por diferencia, considerando que no hay pérdidas de energía al exterior, es decir, que toda la energía contenida en el sólido de partida se recoge en los productos del proceso de pirólisis. Por ejemplo, se obtiene un 25% en peso de gas con un poder calorífico de 3 MJ/kg, por lo tanto, la energía contenida en el

gas es de 750 MJ. Si queremos utilizar esta energía para la producción de calor, se aprovecha entre un 60 y un 85% de esta energía, por lo tanto, entre 450 y 637 MJ. Para conocer el efecto de la producción de calor a partir del gas, se aplica el factor de conversión descrito por Fruergaard y cols., 2009 (0,075 kg CO₂ -eq. MJ⁻¹). De manera que el efecto de producir calor a partir de la energía contenida en el gas es de entre -34 y -48 kg CO₂. Esto significa que si se aprovecha la energía contenida en el gas se emiten entre 34 y 48 kg de CO₂ menos a la atmósfera. La energía contenida en el gas, se puede aprovechar también para la producción de electricidad. Se tiene en cuenta que el rendimiento de ese proceso es de entre un 15 y un 30% y que el factor de conversión en este caso es de 0,1-0,9 kg CO₂ -eq. kWh⁻¹. Por lo tanto, si el producto gaseoso se aprovecha para la producción de electricidad, las emisiones evitadas a la atmósfera están entre 3,1 y 56 kg CO₂.

En general se observa que la contribución del proceso de pirólisis de harinas cárnicas al calentamiento global no es perjudicial siempre que se aproveche la energía contenida en los productos. Esto es debido a que los efectos de este aprovechamiento, mitigan la emisión de CO₂ debidas al propio proceso de pirólisis.

4.2.9 Resumen de los resultados obtenidos

Para concluir este apartado se muestra a continuación un resumen de los resultados más importantes obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas en un reactor de lecho fluidizado.

Con los experimentos llevados a cabo esta planta experimental, se ha demostrado que operacionalmente es posible el tratamiento de las harinas cárnicas mediante pirólisis en un reactor de lecho fluidizado, alimentando en continuo en plantas de capacidades de 20 kg/h. Los resultados muestran que los productos mayoritarios obtenidos son un líquido orgánico o bio-oil y una fase acuosa de carácter básico, un residuo sólido y en menor proporción un gas.

Ambas fases líquidas presentan una elevada concentración en nitrógeno (hasta un 9% en peso), (condicionada por el sólido usado) y, además, la fase orgánica tiene concentraciones de carbono por encima del 69% en peso, lo que pueden hacerla adecuada como combustible. Para evaluar dicho posible uso, se analizó el poder calorífico de dicha fase. Los valores varían entre 33 y 36 MJ/kg en función del tipo

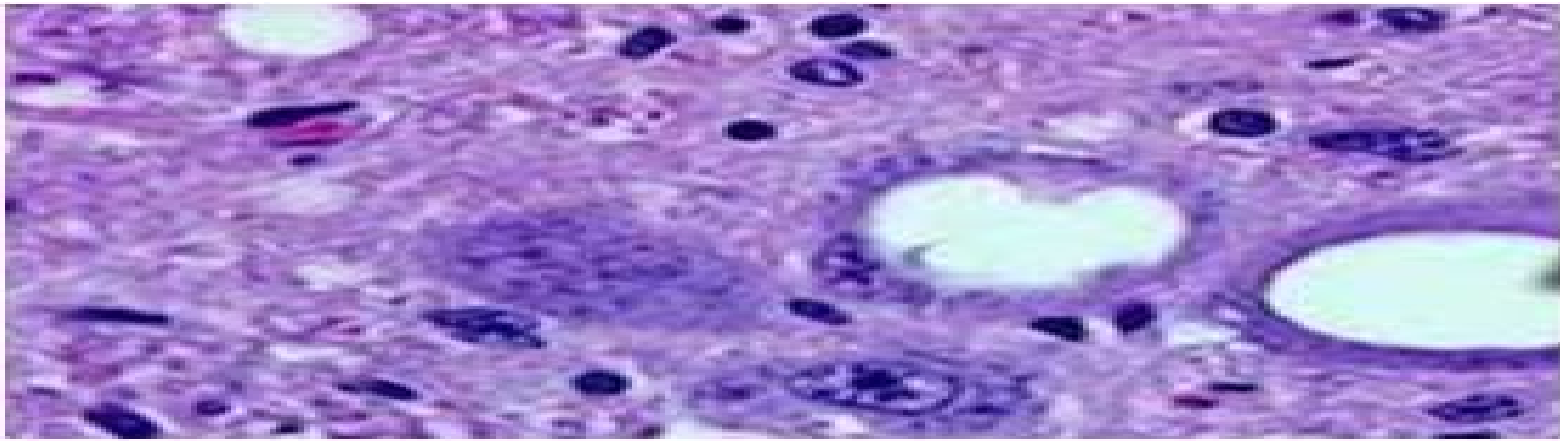
de sólido procesado. Pero para evaluar sus posteriores usos, es importante la caracterización de las muestras. Los resultados de la caracterización físico-química muestran que las propiedades de estos bio-oils cambian con el tiempo, lo que es indicativo de la inestabilidad de estas muestras. Se analizó también la composición química de las muestras de bio-oil. Los compuestos encontrados en todas las muestras fueron mayoritariamente ácidos grasos, nitrilos y algunos ésteres grasos. En menores proporciones se identificaron también algunos compuestos presentes en la grasa de las harinas cárnicas, como el colesterol o el colesteno. Cabe destacar la presencia de numerosos compuestos formados por anillos aromáticos con distintos grupos funcionales como fenoles, bencenos con cadenas alifáticas y compuestos aromáticos con grupos nitrilo. Se han identificado, además, algunos azúcares procedentes de la pirólisis de carbohidratos y algunos hidrocarburos alifáticos. Las muestras de bio-oil fueron sometidas a un proceso de fraccionamiento con disolventes. Los resultados obtenidos muestran que la mayoría de los compuestos químicos presentes en las muestras son no solubles en agua (más del 70% en peso) y del resto, la mayoría son solubles en éter.

Tras conocer mejor las características químicas de estos líquidos obtenidos en la pirólisis de harinas cárnicas, se evaluó una de sus posibles aplicaciones posteriores, su uso como fertilizante. Los resultados obtenidos del estudio muestran que los bio-oils no adecuados como fertilizantes, sin embargo la fracción acuosa obtenida en los experimentos podrían utilizarse como tal. Sin embargo, para usar dicha fracción como líquido fertilizante, habría que estudiar su composición química en detalle.

El producto sólido obtenido de los experimentos contiene una alta concentración en cenizas (63-77% en peso) y volátiles (9-16% en peso). Su poder calorífico es bajo (alrededor de 4 MJ/kg) y su contenido en carbono es de entre un 16 y un 28% en peso. La composición química de sus cenizas muestra un alto contenido en óxido de calcio, por ese motivo, se analizó el poder desulfurante de las cenizas de este *char*. Sin embargo, los resultados muestran que estas cenizas no son adecuadas para la retención del H₂S.

CAPÍTULO 5

Co-gasificación de harinas cárnicas



5.1 Resultados de los experimentos llevados a cabo en la planta experimental con reactor de lecho fluidizado

5.2 Resumen

5. Co-GASIFICACIÓN DE HARINAS CÁRNICAS

En este capítulo se describe el método experimental del proceso de co-gasificación de harinas cárnicas. Estos procesos han sido desarrollados en una planta experimental con reactor de lecho fluidizado, en las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza.

Inicialmente, se intentó la gasificación de las harinas cárnicas, resultando imposible su alimentación al reactor. Por ese motivo, se ha desarrollado su co-gasificación con carbón mineral.

En los experimentos llevados a cabo se han evaluado los rendimientos a productos y se ha analizado la composición química de los productos gas, líquido y sólido obtenidos.

5.1 Resultados

A pesar de haber encontrado algunos problemas en la alimentación de mezclas con un porcentaje mayor de harinas cárnicas, los experimentos con 1% en peso de harinas y 99% en peso de carbón, se desarrollaron sin problemas aparentes de alimentación.

Para empezar este estudio, se realizó un análisis sobre la reproducibilidad de la planta cuando esta alimentación era procesada. Se comparó la reproducibilidad del sistema experimental cuando la alimentación estaba compuesta solamente por carbón (hulla) y cuando estaba compuesta por la mezcla de harinas y carbón.

Para analizar la reproducibilidad del sistema, se analizaron los datos obtenidos de los experimentos de los puntos centrales del diseño que aparece en la Tabla 3.17 (experimentos O). Además, se llevaron a cabo tres réplicas de un experimento usando hulla como alimentación y desarrollado a las mismas condiciones de operación que las correspondientes al punto central del diseño de experimentos (850 °C y $RE = 0,3$ y $U_f/U_{mf} = 5$). En la tabla siguiente (Tabla 5.1)

aparecen los valores medios y la desviación estándar de los resultados obtenidos de algunas variables estudiadas.

Tabla 5.1. Reproducibilidad de la planta experimental.

Variables	Media		Desviación estándar	
	Hulla	99,5%Hulla + 0,5% H-España	Hulla	99,5%Hulla + 0,5% H-España
η_{gas} (%)	103,0	70,6	7,5	15,9
$\eta_{liquido}$ (%)	14,6	15,5	0,6	1,2
η_{char} (%)	48,8	40,5	2,8	6,8
PC_{gas} (MJ/m ³ NTP)	2,4	2,3	0,2	0,2
H ₂ (vol. %)	21,5	22,7	1,0	3,1
CO (vol. %)	29,2	30,6	2,3	2,9
CO ₂ (vol. %)	45,1	42,3	3,4	4,5

En la Figura 5.1, se muestran los coeficientes de variabilidad calculados para estas variables.

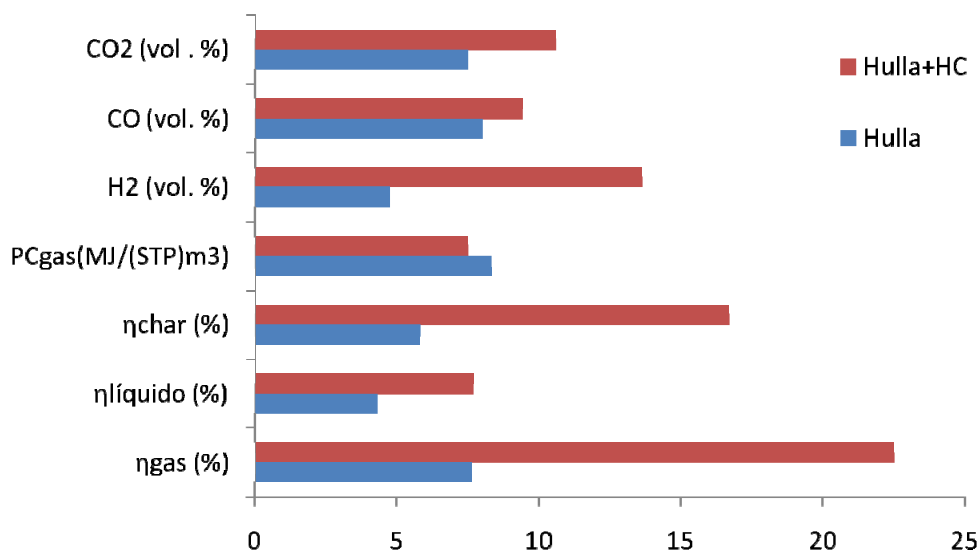


Figura 5.1. Coeficientes de variabilidad de la planta para distintas variables estudiadas.

Se observa que la adición de un 0,5% en peso de H-España, provoca una mayor variabilidad de los resultados encontrados. En la Figura 5.1 se puede ver que la variabilidad de los resultados de las variables estudiadas es siempre peor cuando las H-España están presentes en la mezcla alimentada, excepto para el poder calorífico

del gas. La variabilidad del rendimiento a gas es mucho peor en el caso de alimentar harinas, alcanzando un valor del 22%, frente al 8% en el caso de alimentar sólo hulla. Sin embargo, tras un test de comparación de varianzas (F-Fisher) para cada variable analizada, no se puede asegurar, con un nivel de confianza del 95%, que la varianza de los resultados obtenidos para cada variable cuando se alimentan H-España, sea peor. Por lo tanto, se llevaron a cabo el resto de los experimentos indicados en la Tabla 3.17. Los resultados obtenidos se analizaron mediante un análisis estadístico ANOVA con un nivel de confianza establecido del 90% ($\alpha = 0,1$). Los resultados de este estudio se muestran en los apartados siguientes.

5.1.1 Rendimiento a productos

En la Tabla 5.2 se muestran los rendimientos a los tres productos obtenidos en los experimentos, gas, líquido y *char*. Los rendimientos a dichos productos han sido calculados en base al sólido alimentado tal y como se explica en el apartado 3.3.3. El cierre del balance de materia se ha realizado sobre el sólido más el oxígeno alimentados en cada experimento.

Tabla 5.2. Rendimientos a productos y cierre de los balances de materia.

Experim. Nº	T (°C)	RE	% H- España	η_{gas} (%)	$\eta_{líquido}$ (%)	η_{char} (%)	Cierre del balance de materia
A	900	0,35	0	83,5	15,4	42,4	100,6
B	800	0,25	0	75,0	14,9	43,1	103,0
C	800	0,25	1	67,9	17,2	42,5	105,6
D	800	0,35	0	91,4	16,2	43,3	87,9
E	900	0,25	1	71,2	13,9	41,8	102,4
F	800	0,35	1	82,6	19,3	36,7	110,8
G	900	0,25	0	67,1	12,9	43,8	103,8
H	900	0,35	1	105,2	18,6	12,4	101,7
O	850	0,30	0,5	73,1	16,7	41,6	102,4
O	850	0,30	0,5	79,6	16,1	27,2	101,0
O	850	0,30	0,5	81,6	15,4	46,1	94,0
O	850	0,30	0,5	75,3	15,5	43,8	104,7
O	850	0,30	0,5	75,0	15,8	43,4	111,0
O	850	0,30	0,5	38,8	13,3	41,2	91,4

5.1.1.1 Rendimiento a gas

El rendimiento a gas se ha calculado como se explica en el apartado 3.3.3 como los gramos de gas producidos (en base libre de N₂) entre los gramos de sólido alimentado. El valor medio obtenido en los puntos centrales, determinado con un intervalo de confianza del 95% es $70,6 \pm 18,3\%$ en peso.

En la Figura 5.2 se muestra la gráfica de interacción del % de harinas (H-España) alimentado y la temperatura sobre el η_{gas} . Se observa que los mayores rendimientos a gas se obtienen al trabajar con un caudal de gas alto (4,33 l/min) es decir, a elevadas relaciones estequiométricas (0,35) y a alta temperatura.

Tal como se ha explicado anteriormente se ha realizado un estudio ANOVA ($\alpha = 0,1$) para identificar la influencia de los tres factores fijados (T^a , % de H-España y RE) sobre el rendimiento a gas. Del estudio de varianza se obtienen los efectos de los tres factores y sus interacciones sobre la variable “rendimiento a gas”. Los cuales se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Efectos de los factores con un efecto significativo sobre el rendimiento a gas.

Efecto de → sobre ↓	Efecto de					
	%H-España	RE	T ^a (°C)	Interacción T ^a -%H-España	Interacción T ^a -RE	Interacción %H-España-RE
η_{gas}	2,5	20,4	2,5	10,4	n.s.	n.s.

n.s.: no significativo

El porcentaje de harinas cárnicas presentes en la alimentación, la relación estequiométrica, la temperatura del proceso y la interacción entre la temperatura y el porcentaje de harinas afectan significativamente sobre el rendimiento a gas. Su efecto, en todos los casos es positivo, lo que significa que al aumentar los factores, aumenta el valor de la variable respuesta. Se observa que el efecto que más afecta a la producción de gas es la relación estequiométrica.

La cantidad de H-España presente en la mezcla sólida, afecta a la cantidad de gas producido especialmente cuando se trabaja a temperaturas de 900 °C. El efecto de las H-España sobre el rendimiento a gas cuando se trabaja a temperaturas de 800

°C no puede ser asegurado (con un nivel de confianza del 90%). Esto puede observarse en la Figura 5.2.

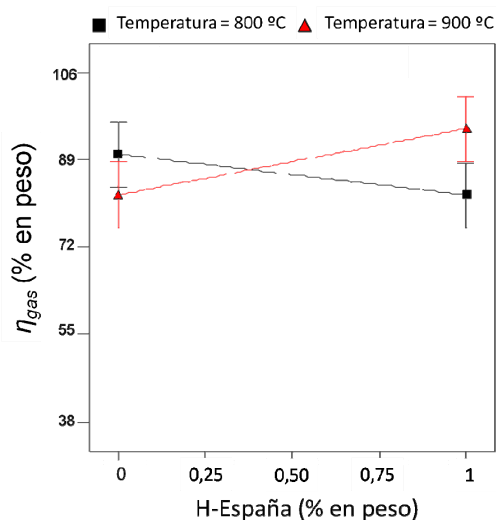


Figura 5.2. Gráfica de interacción del sólido alimentado (H-España) y la Tª, sobre el rendimiento a gas a una RE de 0,35.

La adición de un 1% en peso de harinas en el sólido alimentado, provoca un aumento en la producción de gas de un 21% en peso respecto del gas obtenido cuando sólo se alimenta hulla (bajo unas condiciones de 900 °C de temperatura y RE = 0,35).

A pesar de que en este estudio se presta una especial atención al efecto de la adición de harinas sobre las variables analizadas, se observa que la relación estequiométrica es el factor que más afecta sobre el rendimiento a gas. Un incremento en la RE provoca un notable aumento del rendimiento a gas. El efecto de la RE había sido estudiado anteriormente por Soni y cols. (2009) en la gasificación de harinas cárnicas en lecho fijo. Dichos autores describen el mismo efecto de la RE sobre el rendimiento a gas que el encontrado en este estudio.

5.1.1.2 Rendimiento a líquido

El rendimiento a líquido se ha calculado considerando que los gramos de líquido incluyen tanto los gramos de *tar* (fracción orgánica del líquido) como los gramos de agua. El valor medio obtenido en los puntos centrales, determinado con un intervalo de confianza del 95% es $15,5 \pm 1,4\%$ en peso.

Los efectos de los factores analizados obtenidos con el análisis ANOVA se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Efectos de los factores sobre el rendimiento a líquido.

Efecto de → sobre ↓	Efecto de					
	%H-España	RE	T ^a (°C)	Interacción T ^a -%H-España	Interacción T ^a -RE	Interacción %H-España-RE
$\eta_{\text{líquido}}$	2,4	2,8	-1,7	n.s.	n.s.	n.s.

n.s.: no significativo

Se observa que los factores significativos sobre el rendimiento a líquido son el % de H-España, la RE y la T^a. En este caso, la temperatura afecta de manera negativa al rendimiento a líquido, es decir, el rendimiento a líquido será mayor cuando se trabaja a temperaturas más bajas (800 °C).

En la Figura 5.3 se pueden observar los efectos de los tres parámetros sobre el rendimiento a líquido.

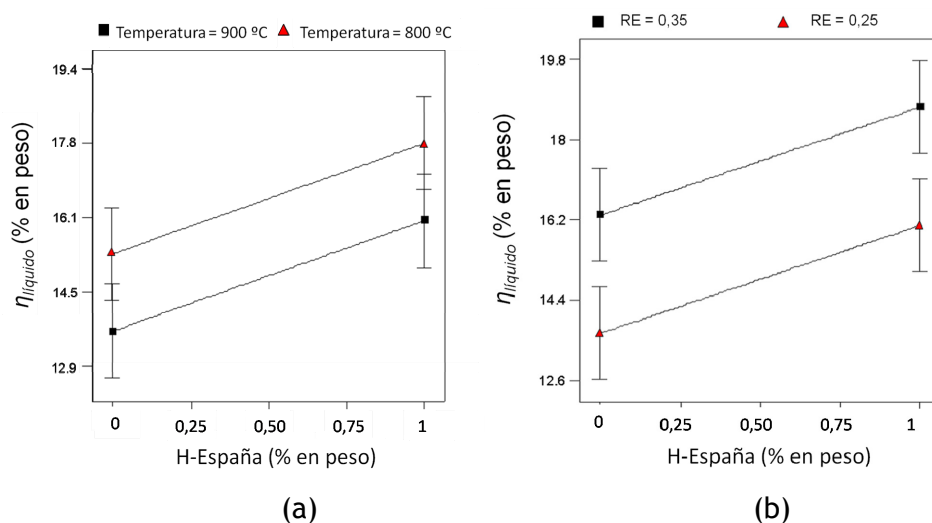


Figura 5.3. (a) Efecto del % de H-España y la T^a sobre el rendimiento a líquido a una RE de 0,30. (b) Efecto del % de H-España y de la RE sobre el rendimiento a líquido a una temperatura de 850 °C.

Se observa que en todos los casos, el rendimiento a líquido es mayor cuando aumenta el porcentaje de harinas cárnicas en el intervalo de estudio. Por ejemplo, el rendimiento a líquido aumenta en un 17% en peso cuando se añade un 1% en peso de harinas a la hulla gasificada a 900 °C y RE de 0,35. Algunos autores (Fedorowicz y

cols., 2007) relacionan la producción de líquido con el contenido en grasa del material sólido inicial. Las harinas cárnicas tienen un alto contenido en grasa y además una humedad inicial mayor que la humedad de la hulla, lo que podría provocar un aumento en el rendimiento a líquido.

5.1.1.3 Rendimiento a sólido

El sólido es el segundo producto mayoritario tras el gas. El valor medio obtenido en los puntos centrales, determinado con un intervalo de confianza del 95% es $40,5 \pm 7,8\%$ en peso. Los efectos de los factores analizados sobre el $\eta_{\text{líquido}}$ se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Efectos de los factores analizados sobre el rendimiento a sólido.

Efecto de → sobre ↓	Efecto de					
	%H-España	RE	T ^a (°C)	Interacción T ^a -%H-España	Interacción T ^a -RE	Interacción %H-España-RE
$\eta_{\text{sólido}}$	-9,8	-9,1	-6,3	-6,2	-6,3	-8,5

Todos los factores estudiados y sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el rendimiento a *char*. Estos efectos son, en todos los casos, negativos, siendo el % de harinas el efecto que más influye sobre la cantidad de sólido obtenido con respecto al sólido alimentado.

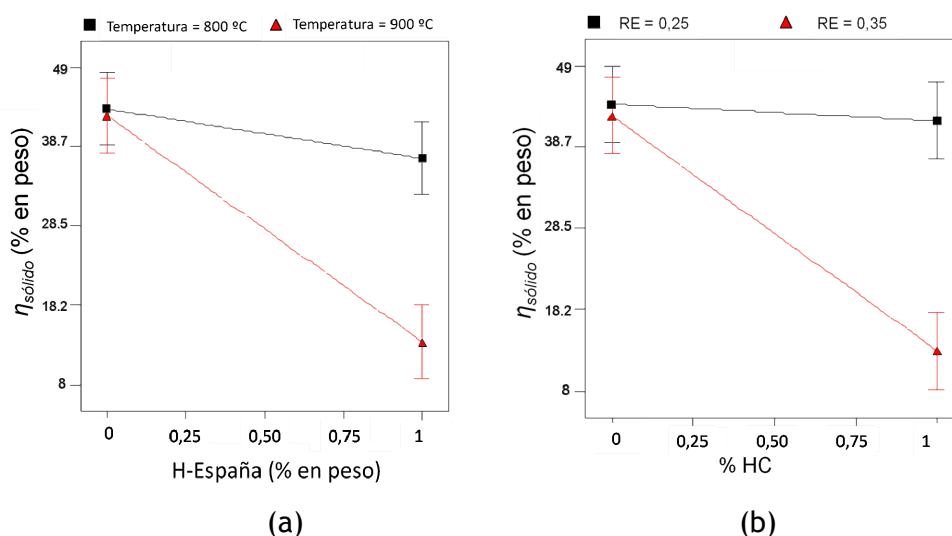


Figura 5.4. (a) Gráfica de la interacción del % de H-España y la T^a sobre el rendimiento a líquido a una RE de 0,35. (b) Efecto del % de H-España y de la RE sobre el rendimiento a líquido a una temperatura de 900 °C.

En la Figura 5.4 se observa que las harinas cárnicas afectan de manera negativa al rendimiento a sólido, especialmente cuando se trabajan a temperaturas elevadas (900 °C). Las barras del diagrama se solapan cuando la temperatura de trabajo es de 800 °C, lo que indica que no puede asegurarse un efecto significativo del % de H-España sobre el rendimiento a gas cuando se trabaja a esa temperatura. Lo mismo ocurre cuando la RE de trabajo es 0,25. Sin embargo, para RE = 0,35, el % de H-España alimentado tiene un efecto importante en el rendimiento a sólido. Tanto el efecto de la temperatura como el de la RE, habían sido descritos anteriormente por Soni y cols. (2009) en el estudio de la gasificación de harinas cárnicas en lecho fijo. Como dato significativo se puede decir que trabajando a 900 °C y RE = 0,35, el rendimiento a *char* pasa de ser 42,4% en peso cuando se gasifica hulla a 12,4% en peso cuando un 1% de esa hulla se sustituye por harina cárnica. Esto podría ser debido a que la fracción ósea presente en las harinas, contiene una concentración de Ca en forma de carbonatos y/o fosfatos que pueden estar favoreciendo las reacciones de gasificación.

5.1.2 Determinación de propiedades del gas

Además de los rendimientos a productos, se determinaron algunas de las propiedades de los productos. En el caso del gas, se ha estudiado su composición, su poder calorífico inferior y el rendimiento energético a gas. Además de calcular los valores de estas variables, se ha realizado un análisis de varianza para conocer si la presencia de hasta un 1% en peso de harinas en la alimentación influye en los valores de estas variables.

5.1.2.1 Composición del gas

En la Figura 5.5 se muestran la composición del gas obtenido en la gasificación de hulla y el gas obtenido en la co-gasificación de hulla con 1% en peso de harinas. Mediante esta gráfica se compara la composición del gas obtenido en ambos procesos.

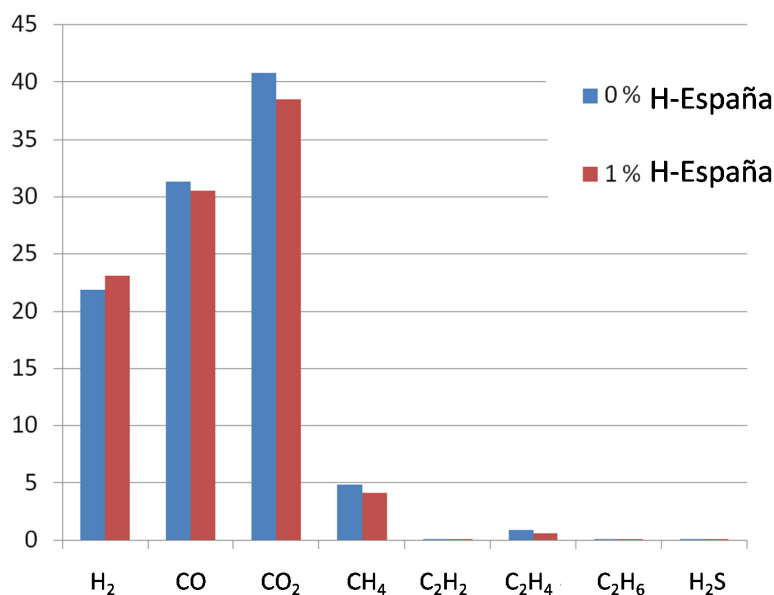


Figura 5.5. Comparación de la composición del gas (en base libre de nitrógeno) obtenido en la gasificación de hulla (0% H-España) y el obtenido en la co-gasificación de hulla con harinas cárnicas (1% H-España) a una temperatura de 800 °C y RE de 0,25.

En la Tabla 5.6 se muestra la composición del gas obtenido en cada uno de los experimentos. Los gases mayoritarios obtenidos en ambos procesos son CO₂, CO e H₂. En todos los casos, salvo el H₂, el porcentaje volumétrico del gas obtenido en el proceso de gasificación de carbón es mayor que en el proceso de co-gasificación de carbón con 1% en peso de H-España, sin embargo, este efecto no es significativo según el análisis ANOVA. Mediante los datos obtenidos en los experimentos del punto central, se ha determinado el valor medio del porcentaje volumétrico de estos gases con un nivel de confianza del 95%. Los valores obtenidos para los gases CO₂, CO y H₂ son respectivamente $12,0 \pm 2,5$ (% en vol.), $8,6 \pm 0,3$ (% en vol.) y $6,3 \pm 1,0$ (% en vol.).

Se realizó un análisis ANOVA para conocer el efecto de la adición de H-España sobre el porcentaje obtenido de estos gases. El análisis estadístico mostró que la adición de un porcentaje de 1% de H-España en la gasificación de carbón, no tiene un efecto significativo sobre la cantidad obtenida de los gases mencionados (CO₂, CO y H₂). Sin embargo, si se obtiene un efecto de los otros dos factores, T^a y RE sobre los gases obtenidos en el proceso. En la Figura 5.6 se pueden observar el efecto de dichos factores sobre los gases CO₂, CO y H₂.

Tabla 5.6. Composición del gas (en % en vol.) obtenido en la co-gasificación de H-España con Hulla.

Experim. Nº	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S
A	11,31	11,26	6,82	3,59	0,01	0,06	0,01	0,01
B	12,42	9,55	6,68	1,47	0,01	0,28	0,02	0,04
C	12,05	9,58	8,18	1,29	0,00	0,19	0,02	0,03
D	12,43	7,85	5,11	1,20	0,01	0,18	0,02	0,01
E	11,34	12,03	9,65	1,18	0,02	0,11	0,00	0,12
F	13,83	7,06	4,04	0,87	0,00	0,13	0,01	0,06
G	11,18	12,25	10,45	1,53	0,02	0,12	0,04	0,13
H	13,63	9,53	6,17	0,58	0,00	0,05	0,00	0,05
O	11,99	8,65	4,89	1,14	0,01	0,16	0,01	0,04
O	14,23	8,59	6,86	1,15	0,01	0,21	0,01	0,05
O	7,86	9,06	7,04	0,34	0,001	0,14	0,03	0,01
O	12,39	8,35	5,79	0,84	0,02	0,18	0,03	0,03
O	12,45	8,26	5,74	0,85	0,02	0,18	0,03	0,03
O	13,03	8,64	7,14	1,03	0,00	0,15	0,00	0,05

La concentración de H₂ aumenta con la temperatura. Su concentración aumenta desde 6,7% en vol. a 800 °C y RE = 0,25 hasta 10,5% en vol. A 900 °C y RE = 0,25. Algunos autores habían descrito la misma influencia de la T^a y la RE sobre la producción de gas H₂ en procesos de gasificación de harinas en lecho fijo (Soni y cols., 2009) y de gasificación de carbón (Pohorelý y cols., 2006).

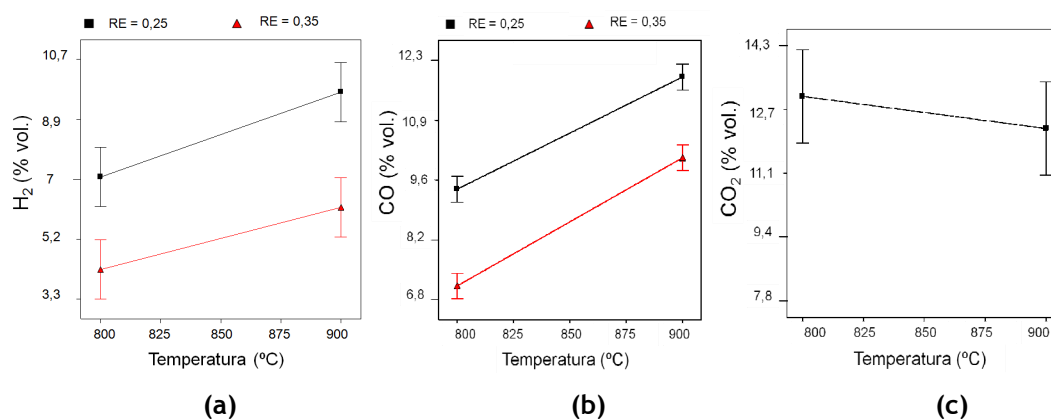


Figura 5.6. Gráficas de interacción de la T^a y de la RE sobre el % en volumen de (a) H₂, (b) CO y (c) CO₂.

La concentración de CO aumenta con la temperatura desde 9,6% en vol. a 800 °C y RE = 0,25 hasta 12,3% en vol. a 900 °C y RE = 0,25. Se observa además que la concentración de monóxido de carbono disminuye al aumentar la relación estequiométrica de aire (disminuye desde 12,3% en vol. a 900 °C y RE = 0,25 hasta 11,3% en vol. a 900 °C y RE = 0,35). Por otro lado, tras realizar el análisis ANOVA, no se puede asegurar que la concentración de CO₂ se vea influenciada por ninguno de los factores estudiados, con un 90% de nivel de confianza. Esta misma tendencia ha sido descrita en procesos de gasificación de carbón por Pohorelý y cols. (2006) y por Harris y cols. (2006) entre otros. Soni y cols. (2009) relacionan las tendencias de los gases CO y CO₂ con la reacción de Boudouard, donde el CO₂ reacciona con C para producir CO.

Además de estudiar la influencia de la adición de H-España sobre los tres gases comentados, se analizó el efecto de la adición de H-España, T^a y RE sobre los gases CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ y H₂S. Los resultados obtenidos muestran que la concentración de hidrocarburos ligeros (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂) disminuye al adicionar H-España al carbón. Este efecto se observa mayoritariamente cuando la temperatura de trabajo es de 900 °C y RE de 0,35. En estas condiciones la concentración de CH₄ disminuye desde 3,6% en vol. hasta 0,6% en vol. y la concentración de C₂H_n disminuye un 37,5% en vol. al añadir 1% de H-España al carbón. Los resultados muestran además que la concentración de H₂S aumenta con la adición de H-España desde 0,01% en vol. hasta 0,05% en vol. cuando las condiciones de operación son 900 °C y RE de 0,35. Anteriormente se han citado estudios de autores que dicen que el Ca presente en las H-España puede actuar reduciendo la cantidad de H₂S producido, sin embargo, bajo determinadas condiciones de temperatura, el fosfato que contiene el Ca puede estar en una fase muy estable y no actuar de agente desulfurante (Fryda y cols., 2007). Además, los fragmentos de hueso, que son los que contienen principalmente el Ca, tienden a acumularse en el fondo del lecho, lo que hace que actúen como un material prácticamente inactivo (Fryda y cols. 2007).

5.1.2.2 Poder calorífico del gas

El poder calorífico del gas se ha calculado como una media ponderada de los poderes caloríficos de los gases H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ y C₂H₂. El valor medio de los resultados obtenidos en el punto central del diseño de experimentos es de $2,3 \pm 0,2$ MJ/m³NTP (con un 95% de nivel de confianza). Este valor es similar, aunque un poco

menor al obtenido en la gasificación de carbón ($3,3 \text{ MJ/m}^3$) descrita por Kim y cols. (1997). En la Tabla 5.7 se muestran los valores del poder calorífico de los gases obtenidos en los experimentos desarrollados en la co-gasificación de harinas con hulla.

Tabla 5.7. PC_{gas} , Y_{gas} y η_{energ} del gas producto de la co-gasificación de harinas cárnicas con hulla.

Experim. Nº	PC_{gas} (MJ/m ³ NTP)	Y_{gas} (m ³ NTP/kg)	η_{energ} (%)
A	3,49	3,15	40,87
B	2,64	2,61	23,31
C	2,67	3,27	23,49
D	2,10	3,11	24,71
E	3,06	3,18	26,65
F	1,72	4,17	19,03
G	3,33	2,50	29,21
H	2,11	4,67	26,70
O	2,13	3,16	21,02
O	2,32	3,30	23,11
O	2,37	2,82	19,03
O	2,55	3,24	28,19*
O	2,11	3,17	20,42
O	2,13	2,79	17,43

*No se incluyó este valor en el análisis por considerarlo un punto anómalo.

Se estudió el efecto de los tres factores analizados sobre el poder calorífico del gas producto. Los efectos obtenidos se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Efectos de los factores analizados sobre el poder calorífico del gas.

Efecto de → sobre ↓	Efecto de					
	%H-España	RE	T ^a (°C)	Interacción T ^a -%H-España	Interacción T ^a -RE	Interacción %H-España-RE
PC_{gas} (MJ/kg)	-0,5	-0,6	0,7	n.s.	n.s.	-0,4

n.s.: no significativo

Tanto la adición de harinas, la RE, la T^a como la interacción entre el porcentaje de harinas y la RE afectan de manera significativa sobre el poder

calorífico del gas producto. Todos los efectos son negativos, tal como puede observarse además en la figura siguiente.

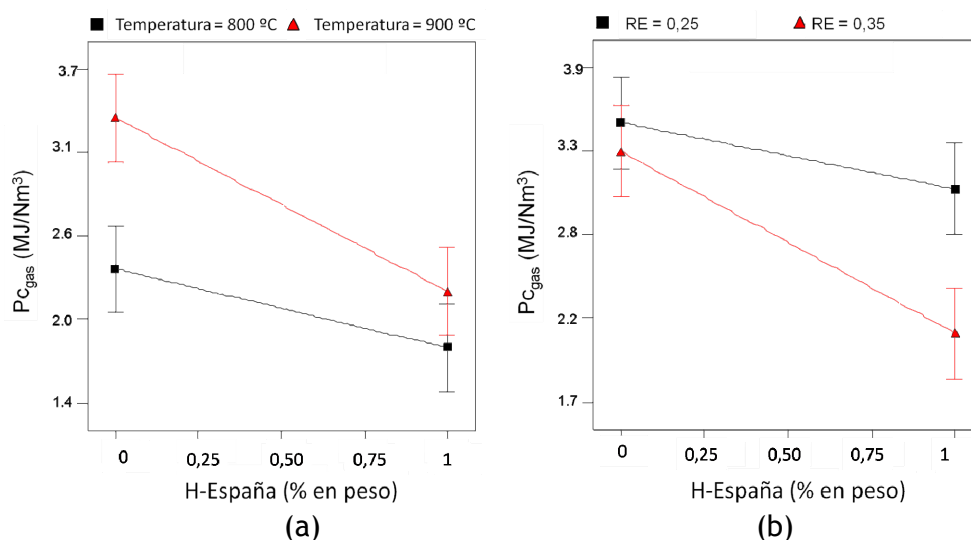


Figura 5.7. (a) Efecto de la adición de H-España y de la T^a sobre el poder calorífico del gas producto a una RE = 0,35. (b) Efecto de la adición de H-España y de la RE sobre el poder calorífico del gas producto a una T^a = 900 °C.

En la Figura 5.7 (a) se observa que la adición de H-España provoca una disminución en el poder calorífico del gas producto. En función de los resultados obtenidos, se puede concluir que la adición de H-España sobre carbón, afecta de manera negativa al poder calorífico del gas producto cuando se trabaja a RE de 0,35. Esta tendencia puede ser debida a que el poder calorífico de las harinas cárnicas es menor que el poder calorífico del carbón, por lo cual, al sustituir un porcentaje de carbón, el poder calorífico de los productos podría disminuir. Anteriormente se ha mostrado que el porcentaje de hidrocarburos ligeros disminuye con la adición de harinas. Se ha definido el poder calorífico como una media ponderada de los poderes caloríficos de los hidrocarburos ligeros, por ese motivo, al disminuir la producción de dichos gases, cabe esperar la disminución del poder calorífico del gas producto.

5.1.2.3 Rendimiento energético a gas

En el apartado 3.3.3 se definió el rendimiento energético a gas mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5.

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de y_{gas} y del $\eta_{energ.}$ obtenidos en los experimentos realizados. El valor medio del rendimiento energético a gas obtenido de los resultados de los experimentos del punto central, con un 95% de nivel de confianza es de $22,3 \pm 4,2\%$. Se estudiaron además los efectos de los tres factores sobre el $\eta_{energ.}$ y sobre el y_{gas} mediante un análisis ANOVA. Los efectos de los factores analizados se muestran en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Efectos de los factores analizados sobre y_{gas} y el $\eta_{energ.}$ del gas.

Efecto de → sobre ↓	Efecto de					
	%H-España	RE	T ^a (°C)	Interacción T ^a -%H-España	Interacción T ^a -RE	Interacción %H-España-RE
y_{gas} (m ³ NTP/kg)	1,0	0,9	0,1	n.s.	n.s.	0,3
$\eta_{energ.}$ (%)	-5,6	n.s.	8,2	-2,8	n.s.	n.s.

n.s.: no significativo

Se observa que tanto la temperatura, como el % de H-España alimentadas, como la RE y la interacción de estos dos últimos influyen sobre el y_{gas} de manera positiva. Esta variable aumenta al aumentar los factores estudiados. Además, la influencia de alimentar 1% de H-España se nota más a elevadas temperaturas.

Por otro lado, se observa que el factor que influye de manera más significativa sobre el rendimiento energético es la temperatura. Al aumentar la temperatura, aumenta el rendimiento a gas. Sin embargo la RE no tiene ningún efecto sobre el rendimiento energético. Kim y cols. (1997) habían descrito anteriormente estos mismos efectos en su estudio sobre la gasificación de carbón. La adición de harinas influye de manera negativa sobre el rendimiento energético a gas. En la Figura 5.8 se observa que el efecto de la adición de harinas es mayor cuando se trabaja a temperatura de 900 °C y RE de 0,35.

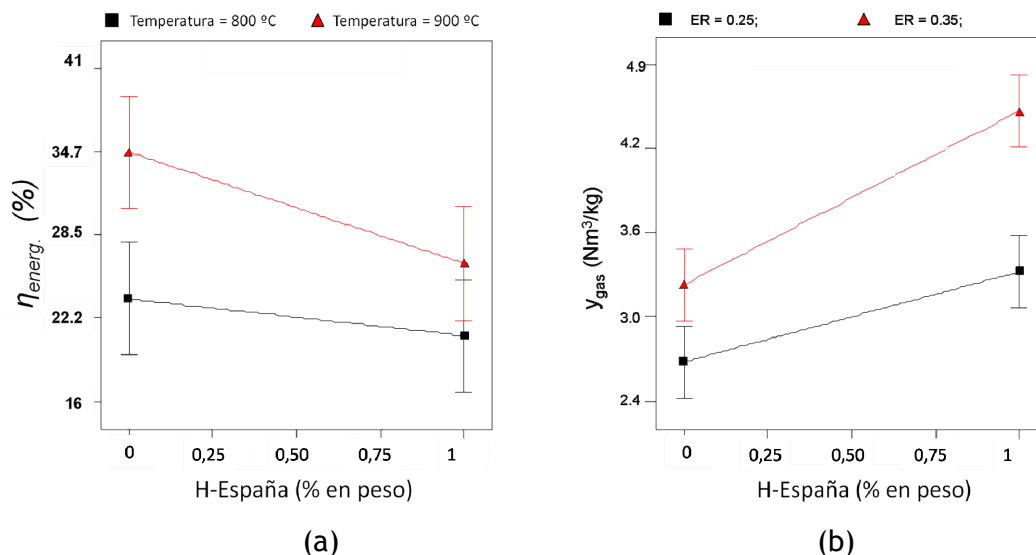
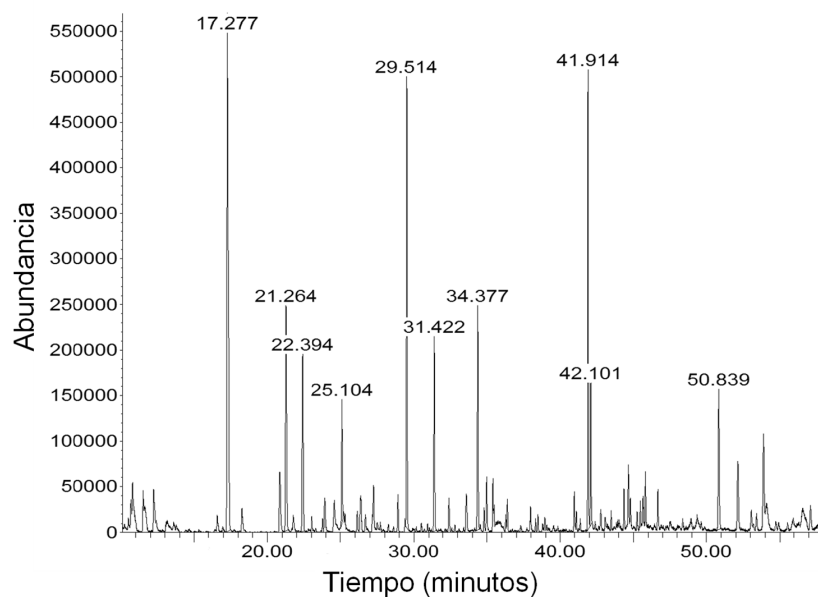


Figura 5.8. (a) Efecto de la adición de H-España y de la T^a sobre el rendimiento energético a gas a una RE = 0,35. (b) Efecto de la adición de H-España y de la RE sobre el y_{gas} a una T^a = 900 °C.

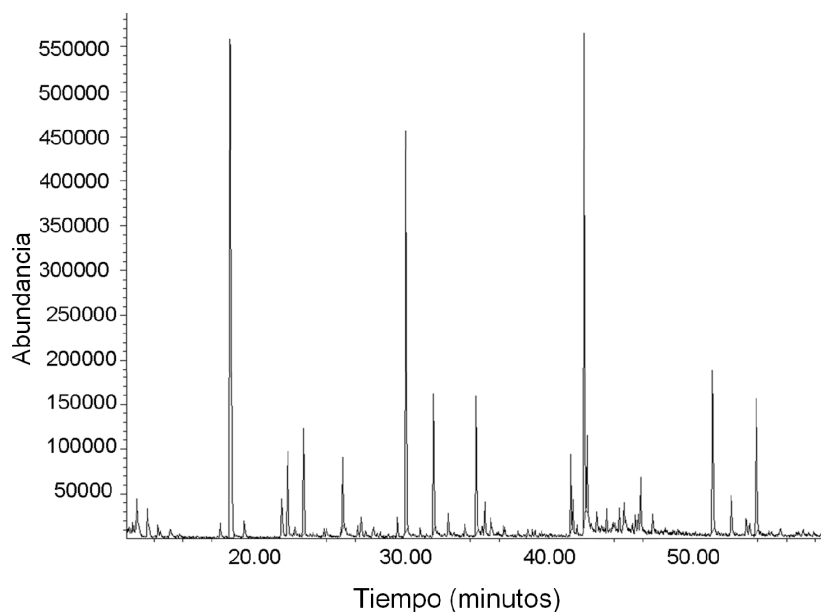
5.1.3 Determinación de propiedades del líquido

La cantidad de líquido obtenido, calculado como la media entre los resultados obtenidos en los puntos centrales con un nivel de confianza del 95% es de $68,8 \pm 4,8$ g/ m^3 NTP. Se analizó además la composición de los productos líquidos obtenidos de todos los experimentos. Cada uno de los análisis se realizó por duplicado mediante cromatografía de gases (MS/FID). Mediante los análisis cromatográficos se identificaron los compuestos mayoritarios presentes en las muestras líquidas.

Tras los análisis se compararon los cromatogramas obtenidos llegando a la conclusión de que la composición de las muestras líquidas es similar en todos los casos, y similar a la composición de las muestras líquidas obtenidas en otros procesos de gasificación de carbón (Adegroye y cols., 2004; Pindoria y cols., 1997). En la Figura 5.9 se muestran dos cromatogramas representativos de los encontrados en todos los experimentos. En el primero de ellos aparecen marcados los tiempos de retención de los compuestos identificados. En el segundo no aparecen debido a que son los mismos valores.



(a)



(b)

Figura 5.9. (a) Cromatograma correspondiente a una muestra líquida obtenida en la co-gasificación de 0,5% en peso de H-España con hulla a 800 °C y RE de 0,35. (b) Cromatograma correspondiente a una muestra líquida obtenida en la co-gasificación de 1% en peso de H-España con hulla a 800 °C y RE de 0,35.

En la Tabla 5.10 se muestran los compuestos identificados en los análisis cromatográficos de las muestras líquidas. Además de la identificación de los compuestos, se han realizado análisis cuantitativos para evaluar la cantidad de algunos compuestos presentes en la muestra. Los análisis cuantitativos se llevaron a cabo mediante comparación de los cromatogramas con análisis cromatográficos

realizados a muestras patrón de los compuestos cuantificados. No se disponía de patrón de todos los compuestos, por ese motivo solamente pudieron cuantificarse algunos de estos compuestos tal como se muestra en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Compuestos identificados en la fracción líquida.

Componente	Tiempo de retención (min.)	Concentración (ppm)
Naftaleno	17,3	20,88
2-methyl-naftaleno	21,3	NA
1-methyl-naftaleno	22,4	NA
Bifenilo	25,1	NA
Acenaftileno	29,5	NA
Dibenzofurano	31,4	NA
Fluoreno	34,4	6,42
Fenantreno	41,9	13,01
Antraceno	42,1	3,03
Fluoranteno	50,8	NA

NA: no analizado

Tabla 5.11. PCS_{líquido} y contenido en NH₃ del líquido obtenido en la co-gasificación de harinas cárnicas con hulla.

Experim. N°	% H-España	PCS _{líquido} (MJ/kg)	NH ₃ (mg/l)
A	0	22,66	889
B	0	24,70	2040
C	1	21,60	4488
D	0	23,18	2924
E	1	23,56	1360
F	1	-	4896
G	0	25,00	544
H	1	24,25	-
O	0,5	20,18	3060
O	0,5	20,86	2312
O	0,5	22,64	1768
O	0,5	22,16	2176
O	0,5	25,68	1564
O	0,5	23,93	-

Además de analizar la composición del líquido, se evaluó su poder calorífico. El valor medio obtenido en los experimentos correspondientes al punto central del diseño de experimentos es de $22,6 \pm 1,9$ MJ/kg (con un nivel de confianza del 95%). En la Tabla 5.11 se muestran los valores obtenidos en todos los casos estudiados. Se muestra además el contenido en nitrógeno amoniacal de cada una de las muestras (en mg/l). En el apartado 3.2.4.8 se ha explicado el método para la determinación de estas concentraciones.

5.1.4 Determinación de propiedades del *char*

Por último se analizó el poder calorífico superior de las muestras sólidas recogidas dentro del lecho tras cada experimento. En la Tabla 5.12 se muestran los valores obtenidos tras el análisis de todas las muestras.

Tabla 5.12. PCS_{sólido} del sólido obtenido en la co-gasificación de harinas cárnicas con hulla.

Experim. Nº	% H-España	PCS _{sólido} (MJ/kg)
A	0	22,25
B	0	21,81
C	1	22,01
D	0	21,35
E	1	23,84
F	1	23,52
G	0	22,77
H	1	23,35
O	0,5	23,72
O	0,5	23,57
O	0,5	20,51
O	0,5	-
O	0,5	22,06
O	0,5	20,24

Se realizó un análisis ANOVA para evaluar la influencia de la adición de H-España, la T^a y la RE sobre el poder calorífico del sólido. Los resultados mostraron que ninguno de los tres factores afecta de manera significativa al poder calorífico de dichas muestras.

5.2 Resumen de los resultados obtenidos

En este capítulo se describen los resultados obtenidos tras la co-gasificación de hasta 1% en peso harinas cárnicas con hulla en un reactor de lecho fluidizado. Se han estudiado el efecto de la adición de harinas cárnicas, la temperatura y la relación estequiométrica sobre la distribución de productos y algunas propiedades de estos productos.

El estudio sobre la distribución de productos muestra que la adición de una pequeña cantidad de harinas cárnicas (hasta 1% en peso) en un proceso de gasificación de hulla afecta de manera significativa a la distribución de productos obtenidos. Aunque el factor que más afecta a la producción de gas es la relación estequiométrica, la adición de harinas también afecta, y de manera positiva, es decir, la producción de gas aumenta cuando se adicionan harinas al sólido a procesar. En los experimentos realizados bajo las condiciones de operación de los puntos centrales del diseño de experimentos, se obtiene un rendimiento a gas mayor del 70% en peso, sin embargo, el mayor rendimiento a gas se obtiene con 1% de harinas, a 900 °C y RE de 0,35. Bajo las mismas condiciones de temperatura (900 °C) y de RE (0,35), los rendimientos a gas obtenidos en la gasificación de hulla y al añadir 1% en peso de harinas cárnicas son 83,5% y 105,2% respectivamente. Se observa pues, que además de significativo, el efecto de añadir las harinas es notable para estas condiciones de operación.

Los resultados muestran que el factor que más afecta sobre la producción de líquido es la relación estequiométrica, pero también la temperatura y las harinas (este último factor afecta de manera positiva), afectan significativamente a esta variable. Se obtienen cantidades mayores al 15% en peso de líquido bajo las condiciones del punto central del diseño de experimentos, sin embargo, el mayor rendimiento a líquido se produce trabajando con 1% de harinas, 800 °C y RE de 0,35. El rendimiento a líquido obtenido en la co-gasificación de 1% de harinas es de 19,3% en peso, mientras que el obtenido en la gasificación de hulla es de 16,2% en peso.

La cantidad media de sólido obtenida en las condiciones correspondientes al punto central del diseño de experimentos es mayor al 40% en peso, sin embargo, el rendimiento a sólido es máximo cuando las condiciones de operación son de 1% de harinas, 800 °C y RE de 0,25. Los factores, % de harinas, RE y temperatura, afectan de manera negativa sobre el rendimiento a sólido. A pesar de que el factor % de

harinas afecta de manera negativa sobre el rendimiento a char, este efecto es significativo pero no notable ya que los rendimientos a sólido para la gasificación de hulla y la co-gasificación de hulla con harinas, a 800 °C y RE = 0,25 son de 43,1 y 42,5 respectivamente.

Además de la distribución a productos se han estudiado algunas de las características de estos productos.

Se analizó la composición del gas producto. Este gas está compuesto mayoritariamente por CO₂, CO y H₂. Los resultados muestran que la adición de hasta 1% en peso de harinas en el sólido alimentado no tuvo ningún efecto sobre la concentración de estos gases en el gas producto. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que la concentración de hidrocarburos ligeros (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂) disminuye al adicionar H-España al carbón. Este efecto se observa mayoritariamente cuando la temperatura de trabajo es de 900 °C y RE de 0,35. En estas condiciones la concentración de CH₄ disminuye desde 3,6% en vol. hasta 0,6% en vol. y la concentración de C₂H_n disminuye un 37,5% en vol. al añadir 1% de H-España al carbón. Los resultados muestran además que la concentración de H₂S aumenta con la adición de H-España desde 0,01% en vol. hasta 0,05% en vol. cuando las condiciones de operación son 900 °C y RE de 0,35.

El poder calorífico del gas producto es de aproximadamente 2,3 MJ/m³NTP en las condiciones operacionales correspondientes al punto central del diseño de experimentos. La adición de harinas cárnicas afecta de manera negativa al poder calorífico del gas, disminuyendo su valor. Esto es debido a que el porcentaje de hidrocarburos ligeros disminuye con la adición de harinas.

El factor que influye de manera más significativa sobre el rendimiento energético a gas es la temperatura. Al aumentar la temperatura, aumenta el rendimiento a gas. Sin embargo la RE no tiene ningún efecto sobre dicha variable. La adición de harinas influye de manera negativa sobre el rendimiento energético a gas siendo este efecto mayor cuando se trabaja a temperatura de 900 °C y RE de 0,35.

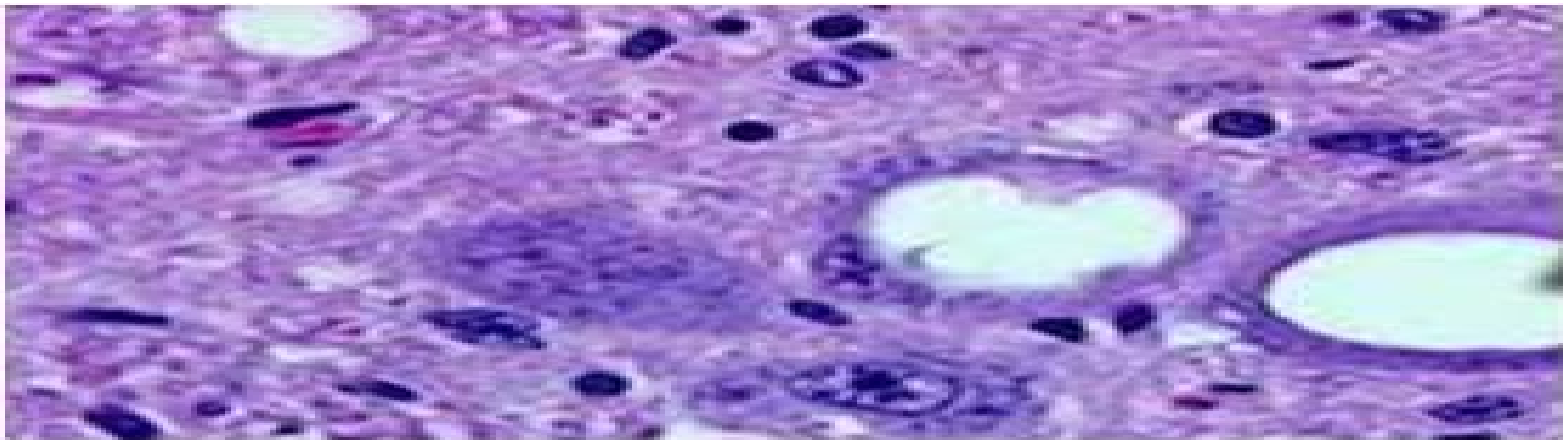
Mediante análisis cromatográficos se analizó la composición del líquido obtenido en todos los experimentos realizados. La composición de las muestras líquidas es similar en todos los casos, y similar a la composición de las muestras

líquidas obtenidas en otros procesos de gasificación de carbón. Los compuestos mayoritarios son hidrocarburos aromáticos definidos en la Tabla 5.10. Además de analizar la composición del líquido, se evaluó su poder calorífico. El valor medio obtenido en los experimentos correspondientes al punto central del diseño de experimentos es de $22,6 \pm 1,9$ MJ/kg (con un nivel de confianza del 95%).

Por último se evaluó el poder calorífico superior de las muestras del residuo sólido obtenido tras los experimentos. Los resultados muestran que ninguno de los tres factores estudiados tiene un efecto significativo sobre el valor calorífico de las muestras sólidas. El valor medio del poder calorífico de las muestras correspondientes a las réplicas del punto central es de $22,6 \pm 1,9$ MJ/kg con un nivel de confianza del 95%.

CAPÍTULO 6

Resumen y conclusiones



6.1 Resumen

6.2 Conclusiones

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

6.1 Resumen

El objetivo principal de esta tesis ha sido avanzar en el conocimiento sobre los procesos de pirólisis y gasificación de harinas cárnicas, para su evaluación como futuras posibles vías de gestión de dicho material.

Mediante el estudio del proceso de pirólisis de harinas cárnicas, se ha evaluado la transformación del residuo en un producto líquido (bio-oil) que, tras posteriores tratamientos de limpieza y refinado, podría ser utilizado como combustible líquido. Se obtienen además, un producto sólido (char) y un gas cuyos poderes caloríficos pueden ser aprovechados en el mismo proceso de pirólisis.

Por otro lado, dado que actualmente una parte de las harinas generadas se co-incineran con otros materiales, se ha estudiado otro proceso de co-aprovechamiento como es la co-gasificación con carbón. En este estudio se ha evaluado la influencia de la adición de pequeñas cantidades de harinas (1% en peso) en los procesos de gasificación de carbón. Las variables del proceso estudiadas han sido entre otras, los rendimientos a productos, el rendimiento energético y, algunas de las propiedades de los productos obtenidos. De esta manera, conociendo el efecto de la adición de harinas cárnicas en procesos de gasificación de carbón, se puede plantear la co-gasificación como otra posible vía de aprovechamiento energético de dicho residuo.

Teniendo en cuenta que, hasta la fecha, el procesado termoquímico (mediante pirólisis y gasificación) de harinas cárnicas apenas ha sido estudiado, con este trabajo se han obtenido datos experimentales que contribuyen a la valoración de aspectos económicos y medioambientales de ambos procesos, necesarios para su evaluación como posibles vías de gestión. Así, por ejemplo, se han obtenido datos que permiten cuantificar rendimientos energéticos de los procesos y caracterizar en gran medida los productos de dichos procesos, lo cual es importante para valorar sus posibles aplicaciones.

A continuación, se va a resumir brevemente el trabajo experimental realizado en cada uno de los tres bloques principales de esta tesis.

6.1.1 Pirólisis de harinas cárnicas

El procesado termoquímico de harinas cárnicas mediante pirólisis, ha sido analizado hasta la fecha en reactores discontinuos de lecho fijo. Sin embargo, para poder valorar este proceso como una alternativa real para la gestión de este residuo, es importante analizar el proceso en las condiciones más parecidas posibles a lo que tendría lugar en la realidad, en un reactor en continuo de lecho fluidizado.

Por este motivo, en esta tesis se ha llevado a cabo en dos reactores distintos. En primer lugar, se ha utilizado un reactor discontinuo de lecho agitado mecánicamente mediante unas paletas rotativas. Este reactor, a escala de laboratorio, simula en algunos aspectos un reactor de lecho fluidizado y permite así, analizar el efecto sobre algunas variables del proceso. De esta manera, se han evaluado (mediante análisis ANOVA) los efectos de tres factores del proceso. Los resultados de este estudio han servido como punto de partida para plantear los experimentos de pirólisis en una planta piloto de lecho fluidizado.

Posteriormente, en la planta piloto de lecho fluidizado, de 20 kg/h de capacidad, se han procesado en continuo las harinas cárnicas, con el fin de comprobar la viabilidad operacional de procesar las harinas en este tipo de reactores. Además, dada la capacidad de procesamiento de este reactor, se obtuvo una cantidad de líquido suficiente como para poder realizar una amplia caracterización del mismo. Esta caracterización del líquido aporta datos que pueden contribuir a la valoración de este líquido como un posible líquido combustible.

A continuación se resume el trabajo realizado en ambos reactores.

El proceso de pirólisis en lecho agitado mecánicamente se ha desarrollado a 500 °C, dado que en trabajos anteriores se había comprobado que es una temperatura idónea para la producción de líquido. La alimentación a este reactor se efectúa por cargas y su capacidad es de aproximadamente 200 g de sólido.

A lo largo del trabajo experimental desarrollado en esta planta, se han estudiado la influencia de varios factores operacionales sobre los rendimientos a productos y las características de estos. Los factores estudiados y los intervalos de estudio han sido los siguientes: la velocidad de giro de las paletas (entre 130 y 350 r.p.m.), la velocidad de calentamiento del lecho (entre 5,5 y 22,5 °C/min) y el tipo de sólido alimentado (harinas de carne, harinas de hueso o la mezcla de ambas harinas). Estos intervalos de trabajo se han establecido en base a las características operacionales de la planta experimental. Tanto el desarrollo de los experimentos como el análisis de los resultados, se ha llevado a cabo mediante técnicas de diseño de experimentos. Para llevar a cabo este trabajo se realizó un estudio paramétrico mediante un análisis factorial completo 2^3 con 5 puntos centrales. Las variables estudiadas han sido: la distribución de los productos líquido, sólido y gas, composición elemental del líquido, poder calorífico de la fase orgánica del líquido, composición química del líquido, composición elemental del sólido y poder calorífico del sólido.

Los resultados obtenidos muestran que los productos mayoritarios en la pirólisis de harinas cárnicas son un líquido formado por dos fases, una fase viscosa denominada fase orgánica y/o bio-oil y una fase acuosa. Por otro lado, se obtiene un producto sólido (*char*) y en menor medida, un gas.

Tras realizar el análisis ANOVA de los resultados, se concluye lo siguiente: el mayor rendimiento al producto líquido se obtiene cuando el sólido procesado es harina de carne (HC-Canadá), a baja velocidad de calentamiento (5,5 °C/min) y alta agitación del lecho (velocidad de giro de las paletas de 350 r.p.m.). Dado que el producto deseado de la pirólisis es la fase orgánica del líquido, se analizó también la distribución de las fases del líquido en función de las condiciones de operación. Los resultados muestran que, a pesar de obtener mayor cantidad de líquido cuando se alimentan harinas de carne, el rendimiento a la fase orgánica del líquido aumenta cuando se procesaron una mezcla del 50% en peso de ambas harinas (harinas de carne y de hueso). El estudio de la composición del líquido muestra un alto contenido de nitrógeno en ambas fases y un poder calorífico de la fase orgánica de entre 20 y 36 MJ/kg. Los menores valores de rendimiento a gas se encontraron cuando se procesó la mezcla de harinas de carne y de hueso, al contrario de lo que ocurre con el rendimiento a *char*. El valor calorífico de este sólido es de entre 4 y 12 MJ/kg.

Tanto el bio-oil como el *char* tienen un poder calorífico que podría ser aprovechado energéticamente, por lo tanto se evaluó cuánta de la energía contenida en el sólido de partida (harinas) se recogía en estos productos. Los resultados muestran que entre un 39% y un 85% de la energía del sólido de partida, se recoge en los productos.

Dado que, tras aprovechar energéticamente el producto sólido de la pirólisis se obtiene un residuo denominado ceniza, se ha llevado a cabo un estudio preliminar en el que se ha analizado el posible uso de estas cenizas como sólido para la retención de gas H_2S . Debido a su elevado contenido en CaO , estas cenizas desempeñan una función similar a la de otros sólidos comerciales utilizados para el mismo fin (dolomita). Mediante los experimentos realizados, se observa que, durante el tiempo de experimento y bajo las condiciones especificadas, las cenizas obtenidas en el proceso de pirólisis de harinas cárnicas son capaces de retener la misma cantidad de gas H_2S que la dolomita comercial.

Tras comprobar la viabilidad de procesar harinas cárnicas en lecho fluidizado en continuo en una planta piloto, se ha intentado caracterizar el producto líquido en profundidad. La fase orgánica presenta un contenido en agua de entre 2,4 y 7,7% en peso, mientras que el de la fase acuosa es de 87,8% en peso aproximadamente. El pH de ambas fases se encuentra entre 7,5 y 9,7. Ninguna de las dos fases contiene azufre. El estudio de estabilidad concluye que, al igual que otros líquidos de pirólisis, el obtenido en la pirólisis de harinas cárnicas no puede considerarse estable ya que algunas de sus propiedades, como la viscosidad y el contenido en agua de las muestras, varían con el tiempo. Esto es debido a la presencia de compuestos oxigenados en el propio líquido. En el análisis de la composición química del bio-oil se han encontrado principalmente ácidos grasos, nitrilos y algunos ésteres grasos. Además de estos, se han identificado algunos compuestos presentes en la grasa de las harinas, como el colesterol o el colesteno. Cabe destacar la presencia de numerosos compuestos formados por anillos aromáticos como fenoles, bencenos, y compuestos aromáticos con grupos nitrilo. Tras analizar la composición química de la fase orgánica, se ha llevado a cabo el fraccionamiento de dicha fase con disolventes. De esta manera, se conoce que los líquidos procedentes de la pirólisis de harinas cárnicas tiene una proporción de compuestos insolubles en agua de entre 70% y 86% en peso (mucho mayor que los líquidos

obtenidos en la pirólisis de otros sólidos tales como la biomasa lignocelulósica), lo que es indicativo de un marcado carácter no polar.

Tras analizar sus propiedades, se ha evaluado el posible uso del producto líquido como agente fertilizante. Los resultados obtenidos concluyen que en ningún caso regar las plantas (utilizadas en el estudio) con la fase orgánica de estos productos resulta más ni menos perjudicial que hacerlo con agua, pero sí que se observa una mejoría en los resultados de las plantas regadas con la fase acuosa del líquido. Sin embargo, en general se observa que el efecto fertilizante de estos líquidos no es comparable al del abono que se usa comercialmente.

Al igual que lo estudiado en la planta de lecho agitado mecánicamente, se ha evaluado la cantidad de energía recuperada del sólido de partida y el poder desulfurante de las cenizas del sólido. Los resultados de este último estudio muestran que las cenizas obtenidas del sólido producido en esta planta no retienen el gas H_2S de manera tan efectiva como la dolomita comercial, durante el tiempo de experimento y las condiciones especificadas en estos experimentos.

Dado que el proceso de pirólisis podría plantearse como una alternativa a la co-incineración como vía para el aprovechamiento energético de las harinas cárnicas, se ha realizado un análisis preliminar sobre el efecto que tendría este proceso sobre el calentamiento global. Tras analizar los efectos del proceso de pirólisis y tener en cuenta el posible aprovechamiento energético de sus productos, los resultados de este estudio preliminar muestran que: si tras pirolizar las harinas fuera posible aprovechar energéticamente sus productos, la cantidad de kg de CO_2 que dejarían de emitirse a la atmósfera, harían viable medioambientalmente este proceso.

6.1.2 Co-gasificación de harinas cárnicas

La gasificación de harinas cárnicas apenas ha sido estudiada hasta la fecha. Sin embargo, dado que la gasificación de carbón está ampliamente estudiada, en este trabajo se ha planteado la posibilidad de añadir pequeñas cantidades de harinas a procesos existentes de gasificación de carbón, como una posible vía de aprovechamiento de este residuo. Para cumplir con dicho objetivo, se llevó a cabo

la co-gasificación de pequeñas cantidades de harinas cárnicas con hulla, en un reactor de lecho fluidizado de 400 g/h de capacidad.

La planificación de estos experimentos y, el análisis de los productos obtenidos, se han llevado a cabo mediante técnicas de diseño de experimentos. Los factores estudiados (y sus intervalos de estudio) en este bloque experimental han sido: la temperatura de operación (entre 800 y 900 °C), la relación estequiométrica (entre 0,25 y 0,35) y la cantidad de harinas cárnicas presentes en la mezcla sólida alimentada (entre 0% y 1% en peso de harinas). En este estudio se ha analizado el efecto de estos factores sobre variables del proceso con el objetivo de conocer si existe efecto y el alcance de este, sobre las variables. Las variables analizadas han sido: el rendimiento a productos, la composición del gas, el poder calorífico del gas, el rendimiento energético a gas y el poder calorífico del sólido.

Los resultados obtenidos tras el análisis del rendimiento a productos muestran lo siguiente. La adición de 1% de harinas en el proceso de gasificación de hulla, provoca un aumento en la producción de gas de un 21% en peso (cuando la gasificación se lleva a cabo a 900 °C y con una relación estequiométrica de 0,35). El aumento de la temperatura del lecho y de la relación estequiométrica también favorecen la producción de gas. A pesar de no ser el producto deseado en la gasificación, se observa que la adición de 1% en peso de harinas al proceso aumenta también el rendimiento a líquido (hasta en un 17% en peso a 900 °C y RE = 0,35). Por lo tanto, el rendimiento a *char* disminuye con la adición de harinas a 900 °C y 0,35 desde 42,4% en peso cuando se gasifica hulla hasta 12,4% en peso cuando se co-gasifica 1% de harinas con esa hulla.

Tras analizar la influencia de la adición de 1% en peso de harinas sobre la concentración de CO, CO₂ y H₂ en el gas, los resultados mostraron que la influencia no es significativa con un 90% de confianza. Sin embargo, la adición de harinas provoca una disminución en la concentración de hidrocarburos ligeros (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂) en el gas. Tanto el rendimiento energético a gas, como el poder calorífico de este gas disminuyen con la adición de harinas cárnicas. Por último, el poder calorífico del sólido no se ve afectado por la adición de harinas al proceso de gasificación de carbón.

6.2 Conclusiones

A continuación se muestran las principales conclusiones de esta tesis, en base a los objetivos planteados.

6.2.1 Pirólisis de harinas cárnicas

El producto mayoritario en la pirólisis de harinas cárnicas es un líquido compuesto por dos fases: una fase orgánica y una fase acuosa. La fase orgánica tiene un poder calorífico suficiente como para poder plantearse su uso como combustible, sin embargo, la composición química de este líquido (alto contenido en nitrógeno y compuestos aromáticos) muestra que antes de ser utilizado como combustible, debería someterse a tratamientos de refinado y limpieza, tales como desnitrificación. Los resultados muestran además que para aumentar el rendimiento a esta fase orgánica, es recomendable trabajar con mezclas de harinas de hueso y harinas de carne.

El valor energético de los productos líquido y gas puede aprovecharse en el propio proceso. Y las cenizas del sólido podrían utilizarse como material para la retención de gas H_2S en otros procesos tales como en procesos de gasificación.

Tras el estudio en el que se evalúa el posible uso del producto líquido (tanto fase orgánica como fase acuosa) como agente fertilizante, se puede concluir que en base a los datos recogidos, ambas fases del líquido podrían utilizarse como fertilizantes, pero ninguna ofrece resultados como los obtenidos con el abono comercial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos resultados se obtienen sólo del comportamiento de las plantas a lo largo de las pruebas. Dado que tras el trabajo realizado en esta tesis se conoce la composición química de estos líquidos, cabría decir que, debido a la presencia de compuestos aromáticos, estos líquidos no deberían usarse directamente como fertilizantes.

Por último, el análisis del efecto de la pirólisis de harinas sobre el calentamiento global muestra que si se aprovecharan energéticamente los productos obtenidos en ese proceso, la pirólisis podría considerarse como una vía de aprovechamiento del residuo, medioambientalmente sostenible.

6.2.2 Co-gasificación de harinas cárnicas

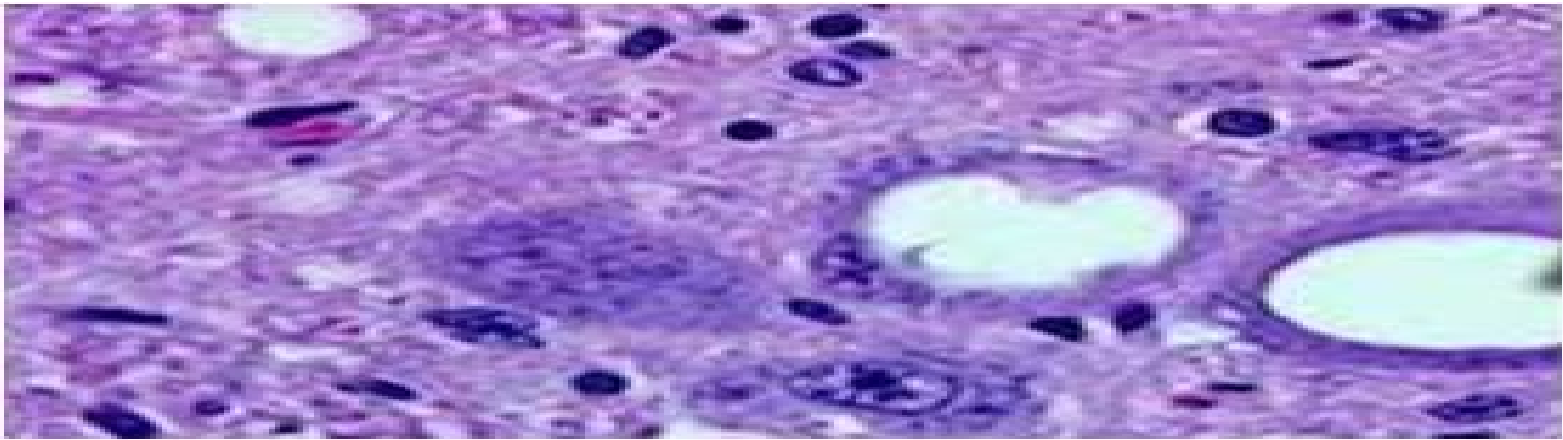
El estudio sobre la distribución de productos muestra que la adición de una pequeña cantidad de harinas cárnicas (hasta 1% en peso) en un proceso de gasificación de hulla afecta de manera significativa a la distribución de productos obtenidos. Aunque el factor que más afecta a la producción de gas es la relación estequiométrica, la adición de harinas también afecta, y de manera positiva, es decir, la producción de gas aumenta cuando se adicionan harinas al sólido a procesar. Sin embargo, la adición de hasta 1% en peso de harinas también aumenta el rendimiento a líquido (producto no deseado) y disminuye el rendimiento a *char*. Los resultados muestran que aunque la adición de harinas provoca un aumento en la cantidad del gas producido, el poder calorífico de este gas es menor, probablemente debido a que el porcentaje de hidrocarburos ligeros disminuye con la adición de harinas.

Mediante análisis cromatográficos se analizó la composición del líquido obtenido en todos los experimentos realizados. La composición de las muestras líquidas es similar en todos los casos, y similar a la composición de las muestras líquidas obtenidas en otros procesos de gasificación de carbón. Lo que es indicativo de que la composición del líquido no se ve afectada por la adición de harinas.

Por último se evaluó el poder calorífico superior de las muestras del residuo sólido obtenido tras los experimentos. Los resultados muestran que ninguno de los tres factores estudiados tiene un efecto significativo sobre el valor calorífico de las muestras sólidas. Por lo tanto que, el poder calorífico del *char* es similar al obtenido en la gasificación de hulla.

CAPÍTULO 7

Nomenclatura



7. NOMENCLATURA

Cen	Contenido en cenizas del char, % en peso.
d.a.f.	Base libre de cenizas y humedad.
EIS	Fracción de compuestos del líquido insolubles en éter, % en peso.
ES	Fracción de compuestos del líquido solubles en éter, % en peso.
H-Brasil	Harinas cárnicas utilizadas en la planta de pirólisis en lecho fluidizado.
HC-Brasil	Harinas de carne utilizadas en la planta de pirólisis en lecho fluidizado.
HH-Brasil	Harinas de hueso utilizadas en la planta de pirólisis en lecho fluidizado.
H-Canadá	Harinas cárnicas utilizadas en la planta de pirólisis en lecho agitado mecánicamente.
HC-Canadá	Harinas de carne utilizadas en la planta de pirólisis en lecho agitado mecánicamente.
HH-Canadá	Harinas de hueso utilizadas en la planta de pirólisis en lecho agitado mecánicamente.
H-España	Harinas cárnicas utilizadas en la planta de gasificación de lecho fluidizado.
m_{producto}	Masa del producto (<i>char</i> , gas o líquido) obtenido en el proceso, g.
$m_{\text{sólido}}$	Masa de sólido alimentada al reactor durante un experimento, g.
m_s	Flujo másico de azufre, g/s.
m_{char}^i	Masa de muestra de <i>char</i> inicial introducida en la mufla, g.
m_{char}^f	Masa de muestra de <i>char</i> final tras el calentamiento en la mufla, g.
Q_{gas}	Caudal de gas producido, m ³ NTP/h.
$Q_{\text{sólido}}$	Caudal de sólido alimentado, kg/h.
RE	Relación estequiométrica.
THF	Tetrahidrofurano.
WIS	Fracción de compuestos del líquido insolubles en agua, % en peso.
WS	Fracción de compuestos del líquido solubles en agua, % en peso.
X_{ceniza}	Concentración de cenizas en el sólido, en tanto por uno.

PCI	Poder calorífico inferior, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
PCS	Poder calorífico superior, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
PC_{as}	Poder calorífico inferior del gas, $\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$.
$\text{PC}_{\text{f.lq}}$	Poder calorífico superior del líquido, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
$\text{PCS}_{\text{liquido}}$	Poder calorífico superior del líquido, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
$\text{PCS}_{\text{sólido}}$	Poder calorífico superior del sólido, $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
u/u_{mf}	Cociente entre la velocidad del gas a la entrada del lecho y la velocidad de mínima fluidización.

Símbolos griegos

ρ	Densidad del líquido, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
η_{char}	Rendimiento másico a <i>char</i> sobre el sólido alimentado, %.
$H_{\text{energ.}}$	Rendimiento energético a gas, %.
η_{gas}	Rendimiento a gas sobre masa de sólido alimentado, %.
η_{liq}	Rendimiento a líquido sobre masa de sólido alimentado, %.
η_{org}	Rendimiento a la fase orgánica del líquido sobre la masa de sólido alimentado, %.
B	Velocidad de calentamiento del lecho.
ω_0	Peso inicial de muestra utilizado en el análisis termogravimétrico.
Y_{gas}	Rendimiento volumétrico a gas, en base al sólido alimentado libre de cenizas, $\text{m}^3 \text{NTP}/\text{kg}$.

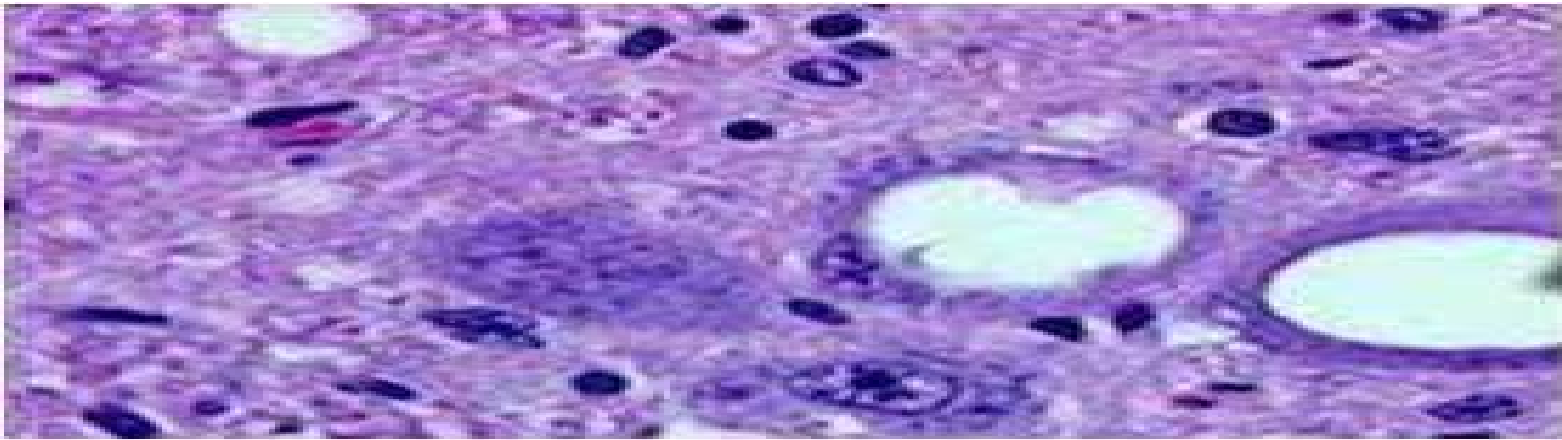
Acrónimos

ANOVA	Análisis de varianza.
DTG	Termogravimetría Derivada.
EEB	Encefalopatía espongiiforme bovina.
EET	Encefalopatía espongiiforme transmisible.
FCG	Facción de calentamiento global.
GC-FID	Cromatografía de gases e ionización de llama.
GC-MS	Cromatografía de gases y espectrometría de masas.
ICP-OES	Plasma acoplado inductivamente y espectrometría de emisión óptica.
IGCC	Gasificación en ciclo combinado integrado.
LER	Lista europea de residuos.

MicroGC	Microcromatógrafo de gases portátil.
PCDDs	Dibenzo-p-dioxinas policloradas.
PCDFs	Dibenzofuranos.
RSD	Desviación estándar relativa.
SANDACH	Subproducto animal no destinado a consumo humano.
SIRASA	Sociedad de infraestructuras Rurales Aragonesa S.A.
SPAD	Valor del contenido de clorofila en la hoja de la planta.
TG	Termogravimetría.
XRD	Difracción de rayos X.

CAPÍTULO 8

Referencias bibliográficas



8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdullah, E.C.; Geldart, D. The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*. 102, (1999) 151-165.

Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L.F.; Gayán, P. H₂S retention with Ca-based sorbents in a pressurized fixed-bed reactor: application to moving-bed design. *Fuel*. 84, (2005) 533-542.

Adegoroye, A.; Paterson, N.; Li, X.; Morgan, T.; Herod, A.A.; Dugwell, D.R.; Kandiyoti, R. The characterization of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor. *Fuel*. 83, (2004) 1949-1960.

Álvarez-Rodríguez, R.; Clemente-Jul, C. Hot gas desulphuration with dolomite sorbent in coal gasification. *Fuel*. 87. (2008) 3513-3521.

Arauzo, J; Radlein, D.; Piskorz, J.; Scott, D.S. Catalytic pyrogasification of biomass. Evaluation of modified nickel catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36. (1997) 67-75.

Astrup, T.; Møller, J.; Fruergaard, T. Incineration and co-combustion of waste: accounting of greenhouse gases and global warming contributions. *Waste Management & Research*. 27, (2009) 789-799.

Ayllón, M.; Gea, G.; Murillo, M.B.; Sánchez, J.L.; Arauzo, J. Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: an evaluation and comparison of different possible kinetic models. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 74, (2005) 445-453.

Ayllón, M.; Aznar, M.; Sánchez, J.L.; Gea, G.; Arauzo, J. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chem. Eng. J.* 121, (2006) 85-96.

Ayllón, M. Estudio del aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante procesos termoquímicos: pirólisis y gasificación. (2009). Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.

Barbari, S.; Fantanier, V.; Ambrosio, M. Wet air oxidation of meat-and-bone meal and raw animal byproducts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, (2008) 2849-2854.

Beck, J.; Brandenstein, J.; Unterberger, S.; Hein, K.R.G. Effects of sewage sludge and meat and bone meal co-combustion on SCR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 49, (2004) 15-25.

Bej, S.K. Performance evaluation of hydroprocessing catalysts. A review of experimental techniques. *Energy & Fuels.* 16(3), 774-784.

Bridgwater, A.V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel.* 74, (1995) 631-653.

Bridgwater, A.V.; Peacocke, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 4(1), (2000) 1-73.

Bridgwater, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal.* 91(2-3), (2003) 87-102.

Bridgwater, T. Biomass pyrolysis. *Biomass & Bioenergy.* 31(4),(2007) VII-XVIII.

Brown, P.; Rau, E.H.; Johnson, B.K.; Bacote, A.E.; Gibbs, C.J.; Gajdusek, D.C. New studies on the heat resistance of hamster-adapted scrapie agent: threshold survival after ashing at 600 degrees C suggests an inorganic template of replication. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 97(7), (2000) 3418-3421.

Carr, Jr.R.L. Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering.* 72(3), (1965) 163-168.

Cascarosa, E.; Becker, J.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; Arauzo J. Pyrolysis of meat-meal and bone-meal blends in a mechanically fluidized reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 91, (2011a) 359-367.

Cascarosa, E.; Fonts, I.; Mesa, J.M.; Sánchez, J.L.; Arauzo J. Characterization of the liquid and solid products obtained from the oxidative pyrolysis of meat and bone meal in a pilot-scale fluidised bed plant. *Fuel Processing Technology.* 92, (2011b) 1954-1962.

Cascarosa, E.; Gasco, L.; Gea, G.; Sánchez, J.L.; Arauzo, J. Co-gasification of meat and bone meal with coal in a fluidised bed reactor. *Fuel*. 90, (2011c) 2798-2807.

Conesa, J.A.; Fullana, A.; Font, R. Thermal decomposition of meat and bone meal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 70, (2003) 619-630.

Conesa, J.A.; Fullana, A.; Font, R. Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues. *Chemosphere*. 59, (2005) 85-90.

Conesa, J.A.; Font, R.; Fullana, A.; Martín-Gullón, I.; Aracil, I.; Gálvez, A.; Moltó, J.; Gómez-Rico, M.F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 84, (2009) 95-102.

Cortez, L.A.B.; Mesa-Pérez, J.M.; Rocha, J.D.; Jordan, R.A.; Marín-Mesa, H.R.; Felfli, F.E.F. Research and development in biomass fast pyrolysis technology in Brazil. *Biomass & Bioenergy*. (2011) (Manuscrito pendiente de aceptación).

Coutand, M.; Cyr, M.; Deydier, E.; Guilet, R.; Clastres, P. Characteristics of industrial and laboratory meat and bone ashes and their potential applications. *Journal of Hazardous Materials*. 150, (2008) 522-532.

Coutand, M.; Deydier, E.; Cyr, M.; Mouchet, F.; Gauthier, L.; Guilet, R.; Bernues-Savaete, L.; Cren, S.; Clastres, P. Evaluation of laboratory and industrial meat and bone meal combustion residue as cadmium immobilizing material for remediation of polluted aqueous solutions: "Chemical and ecotoxicological studies". *Journal of Hazardous Materials*. 166, (2009) 945-953.

Cummins, E.; McDonnell, K.P.; Ward, S.M. Dispersion modeling and measurement of emissions from the co-combustion of meat and bone meal with peat in a fluidised bed. *Bioresource Technology*. 97, (2006) 903-913.

Czernik, S. ; Bridgwater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*. 18(2), (2004) 590-598.

Chaalal, A.; Roy, C. Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. *Environ. Sci. Technol.* 37, (2003) 4517-4522.

Chandler, A.J.; Eighmy, T.T.; Hartlén, J.; Hjelmar, O.; Kosson, D.S.; Sawell, S.E.; van der Sloot, H.A.; Vehlow, J. Municipal solid waste incinerator residues. *Studies in Environmental Sciences* 67, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1997.

Chiaramonti, D.; Oasmaa, A.; Solantausata, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11(6), (2007) 1056-1086.

Decisión de la Comisión Europea No. 94/381/EC de 27 de junio sobre las medidas de protección contra la encefalopatía espongiforme bovina y la utilización como alimento de proteínas derivadas de mamíferos, *Diario Oficial* nº L 172, 07/07/1994 (1994) 23-24.

Decisión de la Comisión Europea No. 2000/418/EC de 29 de junio por la que se reglamenta el uso de los materiales de riesgo en relación con las encefalopatías espongiformes transmisibles y se modifica la Decisión 94/474/CE.

Deydier, E.; Guilet, R.; Sharrock, P. Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: “an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent”. *Journal of Hazardous Materials*. B121, (2003) 55-64.

Deydier, E.; Guilet, R.; Sarda, S.; Sharrock, P. Physical and chemical characterization of crude meat and bone meal combustion residue: “waste or raw material?”. *Journal of Hazardous Materials*. B121, (2005) 141-148.

Deydier, E.; Guilet, R.; Cren, S.; Pereas, V.; Mouchet, F.; Gauthier, L. Evaluation of meat and bone meal combustion residue as lead immobilizing material for in situ remediation of polluted aqueous solutions and soils: “Chemical and ecotoxicological studies”. *Journal of Hazardous Materials*. 146, (2007) 227-236.

DG SANCO. Informe Final. Dirección General de Sanidad y Protección de los Consumidores. Comisión Europea.

http://ec.europa.eu/dgs/health_consumer/index_en.htm

Diebold, J.P.; Czernik, S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy & Fuels*. 11, (1997) 1081-1091.

Diebold, J.P.; Milne, T.A.; Czernik, S.; Oasmaa, A.; Bridgwater, A.V.; Cuevas, A.; Gust, S.; Huffman, D.; Piskorz, J. Proposed specifications for various grades of pyrolysis oils. In: Developments in thermochemical biomass conversion. (1997b), Bridgwater, A.V.; Boocock, D.G.B. (Ed), Blackie Academic & Professional, London.

Directiva 75/442/CEE de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos. Diario Oficial nº L 194.

Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos. Diario Oficial nº L 078 de 26/03/1991 P. 0032-0037.

Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación. Diario Oficial nº L 257 de 10/10/1996 P. 26.

Directiva 1999/31/CE del Consejo de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos. Diario Oficial nº L 182 de 16/07/1999.

Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos. Diario Oficial nº L 332 de 28/12/2000 p. 91.

Directiva 88/609/CEE del Consejo de 24 de noviembre de 1988 sobre limitaciones de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión. Diario Oficial nº L 336 de 07/12/1988 P. 0001-0013.

Ecoinvent (2007). The Ecoinvent Database v.2.01. Swiss Centre for Life Cycle Inventories. Switzerland.

EDIP (2004). Environmental Design of Industrial Products. Life cycle assessment database developed by the Danish Environmental Protection Agency in 1996, 2nd update, Copenhagen, Denmark.

Eljarrat, E.; Caixach, J.; Rivera, J. Determination of PCDDs and PCDFs in different animal feed ingredients. Chemosphere. 46, (2002) 1403-1407.

Essien Etok, S.; Valsami-Jones, E.; Wess, T.J.; Holler, J.C. Structural and chemical changes of thermally treated bone apatite. *J. Mater. Sci.* 42, (2007) 9807-9816.

Fedorowicz, E.; Miller, S.F.; Miller, B.G. Biomass gasification as a means of carcass and specified risk materials disposal and energy production in the beef rendering and meatpacking industries. *Energy & Fuels.* 21, (2007) 3225-3232.

Fonts, I. Estudio experimental de la pirólisis en lecho fluidizado de lodos de EDAR. Obtención y propiedades del producto líquido. (2010). Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.

Fonts, I.; Azuara, M.; Gea, G., Murillo, M.B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 85, (2009a) 184-191.

Fonts, I.; Kuoppala, E.; Oasmaa, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. *Energy & Fuels.* 23, (2009b) 4121-4128.

Fonts, I.; Azuara, M.; Lázaro, L.; Gea, G.; Murillo, M.B. Gas chromatography study of sewage sludge pyrolysis liquids obtained at different operational conditions in a fluidized bed. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 48, (2009c) 5907-5915.

Franson, M.H. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition. Washington D.D., American Public Health Association, American water works association and water environment federation. 1992.

Fruergaard, T.; Astrup, T. Life cycle assessment of management of APC residues from waste incineration. In: Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 October, S. Margherita di Pula, Italy.

Fruergaard, T.; Ekvall, T; Astrup, T. Energy use and recovery in waste management and implications for accounting of greenhouse gases and global warming contributions. *Waste Management & Research.* (2009) 724-737.

Fryda, L.; Panopoulos, K.; Vourliotis, P.; Pavlidou, E.; Kakaras, E. Experimental investigation of fluidised bed co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse. *Fuel*. 85, (2006) 1685-1699.

Fryda, L.; Panopoulos, K.; Vourliotis, P.; Kakaras, E.; Pavlidou, E. Meat and bone meal as secondary fuel in fluidized bed combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. 31, (2007) 2829-2837.

Garcia, B.; Takarada, T. Ca ion-exchanged coal char as H₂S sorbent. *Fuel*. 781, (1999) 573-58.

García, R.A.; Flores, R.A.; Mazenko, C.E. Factors contributing to the poor bulk behavior of meat and bone meal and methods for improving these behaviours. *Bioresource Technology*. 98, (2007) 2852-2858.

García-Peña, F.; Muñoz-Mozos, A. MBM (Meat and bone meal) co-gasification in IGCC technology. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2002*, paper No. GT-2002-30010, 2002.

Gasco, L. Estudio de la influencia de diferentes variables de operación, sobre los productos obtenidos en el proceso de co-gasificación de harinas cárnicas con hulla, en un reactor de lecho fluidizado. (2009). Proyecto Final de Carrera. Universidad de Zaragoza.

Geldart, D.; Harnby, N.; Wong, A.C. Fluidization of cohesive powders. *Powder Technology*. 37, (1984) 25-37.

Geldart, D.; Radtke, L. The effect of particle properties on the behaviour of equilibrium cracking catalysts in standpipe flow. *Powder Technology*. 47, (1986) 157-165.

Grace, J.R. Contacting Modes and Behavior Classification of Gas - Solid and Other 2-Phase Suspensions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 64(3), (1986) 353-363.

Gulyurtlu, I.; Boavida, D.; Abelha, P.; Lopes, M.H.; Cabrita, I. Co-combustion of coal and meat and bone meal. *Fuel*. 84, (2005) 2137-2148.

Gutiérrez, A.; Kaila, R.; Honkela, M.L.; Slioor, R.; Krause, A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*. 147(3-4), 239-246.

Harris, D.J.; Roberts, D.G.; Henderson, D.G. Gasification behaviour of Australian coals at high temperature and pressure. *Fuel*. 85, (2006) 134-142.

Heikkinen, J.M.; Venneker, B.C.H.; di Niola, G.; de Jong, W.; Spliethoff, H. CFD simulation and experimental validation of co-combustion of chicken litter and MBM with pulverized coal in a flow reactor. *Fuel Processing Technology*. 89, (2008) 874-889.

Hoel, B.O.; Solhaug, K.A. Effect of irradiance on chlorophyll estimation with the Minolta Spad-502 leaf chlorophyll meter. *Annals of Botany*. 82, (1998) 389-392.

Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11, (2007) 1966-2005.

Itaya, Y.; Kawahara, K.; Lee, C.; Kobayashi, J.; Kobayashi, N.; Hatano, S.; Mori. Dry gas cleaning process by adsorption of H₂S into activated cokes in gasification of carbón resources. *Fuel*. 88, (2009) 1665-1672.

Jacobson, M.; Briens, C.; Berruti, F. Mass flow and heat transfer characteristics of lift tube technology. *Chemical Engineering Journal*. 145(1), (2008) 121-128.

Jeng, A.; Haraldsen, T.K.; Vagstad, N.; Nlund, G.; Tveitnes, S. Meat and bone meal as nitrogen fertilizer to cereals in Norway. *Agr. Food Sci*. 13, (2004) 268-275.

Jeng, A.; Haraldsen, T.K.; Gronlund, A.; Pedersen, P.A. Meat and bone meal as nitrogen and phosphorus fertilizer to cereals and rye grass. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 76, (2006) 183-191.

Kim, Y.J.; Lee, J.M.; Kim, D. Coal gasification characteristics in an internally circulating fluidized bed with draught tube. *Fuel*. 76(11), (1997) 1067-1073.

Leung, D.Y.C.; Wang, C.L. Fluidized-bed gasification of waste tire powders. *Fuel Processing Technology*. 84, (2003) 175-196.

Li, X.T.; Grace, J.R.; Lim, C.J.; Watkinson, A.P.; Chen, H.P.; Kim, J.R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass & Bioenergy*. 26, (2003) 171-193.

Lista Europea de Residuos. Anejo 2 de la orden MAM/304/2002, de 8 de febrero. BOE núm. 43 de 19 de febrero de 2002 y corrección de errores BOE núm. 61 de 12 de marzo de 2002.

Lopes, H.; Gulyurtlu, I.; Abelha, P.; Crujeira, T.; Salema, D.; Freire, M.; Pereira, R.; Cabrita, I. Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidised bed reactor. *Fuel*. 88, (2009) 2373-2384.

Loscos, Tania. Limpieza del gas procedente del proceso de co-gasificación de carbón y lodos de depuradora. (2010). Proyecto Final de Carrera. Universidad de Zaragoza.

Manfredi, S.; Scharff, H.; Barlaz, M.; Tonini, D.; Christensen, T.H. Landfilling of waste: accounting of greenhouse gases and global warming contributions. *Waste Management & Research*. (2009) 825-836.

McDonnell, K.; Desmond, J.; Leahy, J.J.; Howard-Hildige, R.; Ward, S. Behaviour of meat and bonemeal/peat pellets in a bench scale fluidized bed combustor. *Energy*. 26, (2001) 81-90.

McDonnell, K.; Cummins, E.; Fagan, C.C.; Orjala, M. Co-fuelling of peat with meat and bone meal in a pilot scale bubbling bed reactor. *Energies*. 3, (2010) 1369-1382.

Meier, D.; Andersons, B.; Irbe, I.; Chirkova, J.; Faix, O. Preliminary study on fungicide and sorption effects of fast pyrolysis liquids used as wood preservative. In: *In progress in thermochemical biomass conversion*. (2001), Bridgwater, A.V. (Ed.), Oxford.

Miller, B.G.; Falcone Miller, S.; Fedorowicz, E.M.; Harlan, D.W.; Detwiler, L.A.; Rossman, M.L. Pilot-scale fluidized-bed combustor testing cofiring animal-tissue

biomass with coal as a carcass disposal option. *Energy & Fuels*. 20, (2006) 1828-1835.

Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*. 20(3), (2006) 848-889.

Mondini, C.; Cayuela, M.L.; Sinicco, T.; Sánchez-Monedero, M.A.; Bertolone, E.; Bardei, L. Soil application of meat and bone meal. Short-term effects on mineralization dynamics and soil biochemical and microbiological properties. *Soil Biology & Biochemistry*. 40, (2008) 462-474.

Montgomery, D.C. (2005). *Design and analysis of experiments* (Sixth edition), John Wiley and sons, Hoboken (USA), ISBN: 0-471-48735-X.

Norma ISO 14040: Environmental management. Life cycle assessment. Principles and framework.

Nottrodt, A.; Jürgen, M.; Wandschneider, A. Technical Requirements and General Recommendations for the Disposal of Meat and Bone Meal and Tallow. Federal Ministry for Environment Nature Protection and Reactor Safety. s.l. : UFOPLAN, (2001) 1-53.

Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Gust, S.; Solantausta, Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels*. 17(1), (2003a) 1-12.

Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy & Fuels*. 17(2), (2003b) 433-443.

Oasmaa, A.; Kuoppala, E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy & Fuels*. 17, (2003c) 1075-1084.

Oasmaa, A.; Meier, D. Characterisation, Analysis, Norms & Standards, Thermonet-PyNe SG Report. (2005).

Oasmaa, A.; Peacocke, C. Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids; VTT: Espoo, 2010; VTT Publications 731. ISBN: 978-951-38-7384-4.

Oñate, D. Optimización del proceso de gasificación de fangos de depuración. Universidad de Zaragoza. (2001). Proyecto Fin de Carrera.

Pagola, M.; Ortiz, R.; Irigoyen, I.; Bustince, H.; Barrenechea, E.; Aparicio-Tejo, P.; Lamsfus, C.; Lasa, B. New method to assess barley nitrogen nutrition status based on image color analysis. Comparison with SPAD-502. *Computers and electronics in agriculture*. 65, (2009) 213-218.

Paisley, L.G.; Hostrup-Pedersen, J. A quantitative assessment of the BSE risk associated with fly ash and slag from the incineration of meat-and-bone meal in a gas-fired power plant in Denmark. *Preventive Veterinary Medicine*. 68, (2005) 263-275.

Patyk, A.; Reinhardt, G.A. Düngemittel- Energie- und Stoffstrom- bilanzen. Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, Germany.

Piazza, G.J.; García, R.A. Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants. *Bioresource Technology*. 101, (2010) 781-787.

Pindoria, R.V.; Megaritis, A.; Chatzakis, I.N.; Vasanthakumar, L.S.; Zhang, S.F.; Lázaro, M.J.; Herod, A.A.; García, X.A.; Gordon, A.L.; Kandiyoti, R. Structural characterization of tar from a coal gasification plant. *Fuel*. 76(2), (1997) 101-113.

Pinto, F; Franco, C.; Neto André, R.; Tavares, C.; Dias, M.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system. *Fuel*. 82, (2003) 1967-1976.

Pinto, F; Neto André, R.; Franco, C.; Lopes, H.; Carolino, C.; Costa, R.; Gulyurtlu, I. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation. 2: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve sulphur and nitrogen compounds abatement. *Fuel*. 89, (2010) 3340-3351.

Pohorelý, M.; Vosecký, M.; Hejdová, P.; Puncochár, M.; Skoblja, S.; Staf, M.; Vosta, J.; Koutský, B.; Svoboda, K. Gasification of coal and PET in fluidized bed reactor. *Fuel*. 85, (2006) 2458-2468.

Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente. <http://www.pnuma.org/>

Real Decreto 3454/2000 de 22 de diciembre, por el que se establece y se regula el Programa Integral coordinado de vigilancia y control de las encefalopatías espongiiformes transmisibles de los animales.

Real Decreto 1911/2000 de 24 de noviembre, por el que se regula la destrucción de los materiales específicos de riesgo en relación con las encefalopatías espongiiformes transmisibles.

Real Decreto 1481/2000 de 27 de diciembre por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. BOE núm. 25 de 29/01/2002.

Real Decreto-Ley 4/2001 de 16 de febrero, sobre el régimen de intervención administrativa aplicable a la valorización energética de harinas de origen animal procedentes de la transformación de despojos y cadáveres de animales. BOE núm. 42, 6197-6199.

Real Decreto 1429/2003 de 21 de noviembre, por el que se regulan las condiciones de aplicación de la normativa comunitaria en materia de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano.

Reglamento Europeo (CE) No. 1774/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo de 3 de octubre de 2002 por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales no destinados a consumo humano, Diario Oficial nº L 273, vol. 45, 10/10/2002 (2002) 1-95.

SANDACH. <http://www.sandach.com.es/>

Sarkar, S.; Kumar, A. Large-scale biohydrogen production from bio-oil, *Bioresource Technology*. 101, (2010) 7350-7361.

Senneca, O. Characterisation of meat and bone mill for coal co-firing, *Fuel*. 87, (2008) 3262-3270.

Shah, R.B.; Tawakkul, M.A.; Khan, M. Comparative evaluation of flow for pharmaceutical powders and granules. *Pharm. Sci. Tech.* 9(1), (2008) 250-258.

Skodras, G.; Grammelis, P.; Basinas, P.; Kaldis, S.; Kakaras, E.; Sakellaropoulos, G.P. A kinetic study on the devolatilisation of animal derived byproducts. *Fuel Processing Technology*. 88, (2007a) 787-794.

Skodras, G.; Grammelis, P.; Basinas, P. Pyrolysis and combustion behavior of coal-MBM blends. *Bioresource Technology*. 98, (2007b) 1-8.

Skodras, G.; Sakellaropoulos, G.P. Mineral matter effects in lignite gasification. *Fuel Processing Technology*. 77-78, (2002) 151-158.

Soni, C.G.; Wang, Z.; Dalai, A.K.; Pugsley, T.; Fonstad, T. Hydrogen production via gasification of meat and bone meal in two-stage fixed bed reactor system. *Fuel*. 88, (2009) 920-925.

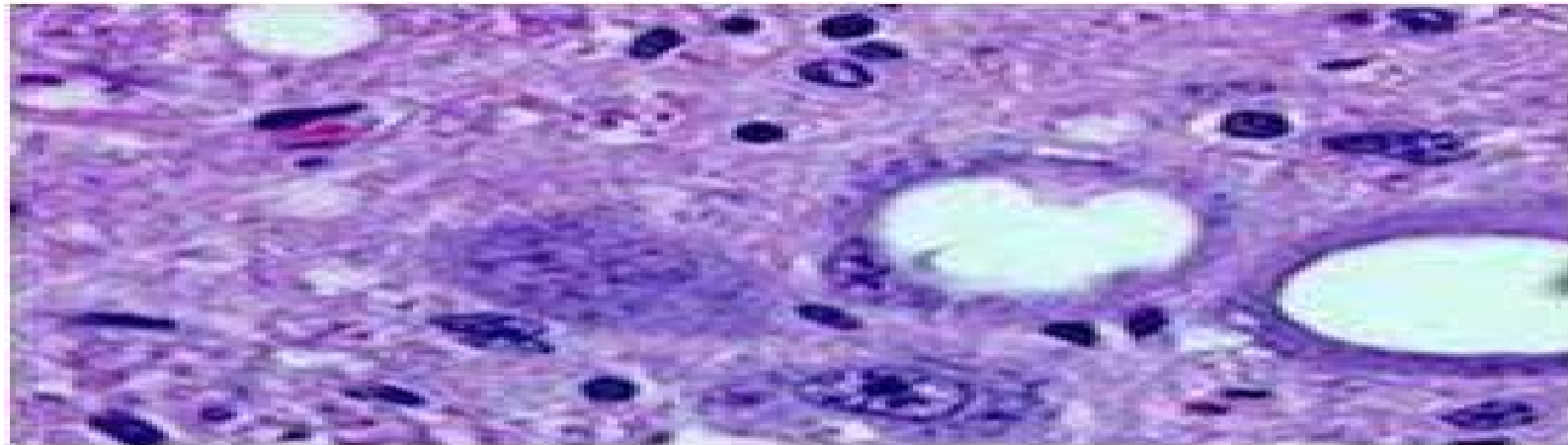
Vagia, E.Ch.; Lemonidou, A.A. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 351, (2008) 111-121.

Weij, X.; Wnag, Y.; Liu, D.; Sheng, H.; Tian, W.; Xiao, Y. Release of Sulfur and Chlorine during Cofiring RDF and Coal in an Internally Circulating Fluidized Bed. *Energy & Fuels*. 23, (2009) 1390-1397.

Wen, C.Y.; Yu, H. A Generalized Method for Predicting Minimum Fluidization Velocity. *Aiche Journal*. 12(3), (1966) 610-&.

Wu, G.; Healy, M.G.; Zhan, X. Effect of the solid content on anaerobic digestion of meat and bone meal. *Bioresour. Technol.* 100, (2009) 4326-4331.

Yaman, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*. 45, (2004) 651-671.



GPT
Thermo-Chemical
Processes Group



**instituto de investigación
en ingeniería de Aragón**
Universidad de Zaragoza