

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍA DE MINAS
Y ENERGÍAS

TRABAJO FIN DE GRADO

***INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA,
RAMPA DE CALENTAMIENTO Y
CATALIZADOR EN LA CALIDAD DE LOS
PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA
PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA
FORESTAL EN RÉGIMEN CONTINUO***

Alumno/Alumna: Angulo Sainz de la Maza, María

Director/Directora (1): Caballero Iglesias, Blanca María

Curso: 2017-2018

Fecha: Bilbao, 23 de febrero de 2018

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍA DE MINAS
Y ENERGÍAS

TRABAJO FIN DE GRADO

***INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA,
RAMPA DE CALENTAMIENTO Y
CATALIZADOR EN LA CALIDAD DE LOS
PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA
PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA
FORESTAL EN RÉGIMEN CONTINUO***

DOCUMENTO 1- MEMORIA

Alumno/Alumna: Angulo Sainz de la Maza, Maria

Director/Directora (1): Caballero Iglesias, Blanca María

Curso: 2017-2018

Fecha: Bilbao, 23 de febrero de 2018

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo mundial de energía primaria (2016) (millones de toneladas equivalente de petróleo) [1].....	10
Figura 2. Consumo de energía primaria en España (2016) [9]	13
Figura 3. Producción interior de energía primaria en 2015 en España [10].....	14
Figura 4. Consumo interior bruto de la Comunidad Autónoma Vasca (2015) [12].....	15
Figura 5. Aprovechamiento de las energías renovables en el País Vasco (2015) [12]	15
Figura 6. Formación de la biomasa mediante fotosíntesis con absorción de energía solar, CO ₂ y agua [elab. propia].....	21
Figura 7. Ciclo neutro de CO ₂ de la biomasa [elab. propia]	21
Figura 8. Métodos de conversión de la biomasa [elab. Propia]	23
Figura 9. Componentes mayoritarios de la biomasa vegetal [49].	25
Figura 10. Composición de la pared celular de la biomasa leñosa [55].....	26
Figura 11. Pirólisis de una partícula de biomasa [49]	28
Figura 12. Rendimiento a productos de la pirólisis en función de la temperatura, el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento [53]	31
Figura 13. Efecto de la temperatura en los gases [49]	32
Figura 14. Efecto de la temperatura en la producción de charcoal [49].....	32
Figura 15. Esquema de la planta de pirólisis.....	36
Figura 16. Caja de controladores TOHO de la planta	39
Figura 17. Mandos de los controladores TOHO	40
Figura 18. Esquema de las etapas del estudio	41
Figura 19. Biomasa utilizada (entresaca de <i>pinus radiata</i>).....	42
Figura 20. Caudal de la biomasa en función de la potencia del motor 1 (tornillo dosificador)47	
Figura 21. Caudal de la biomasa en función de la potencia del motor 2 (tornillo impulsor)...	48
Figura 22. Esquema de las partes del horno de pirólisis	49
Figura 23. Catalizador CRG-LHR en su forma comercial.....	52
Figura 24. Rendimientos (% peso) de los productos obtenidos en función de la temperatura	64
Figura 25. Composición (% área) de los gases de pirólisis obtenidos en función de la temperatura.....	67
Figura 26. Relación entre el gas de síntesis (H ₂ +CO) y el resto de gases (% área) en función de la temperatura.....	68

Figura 27. Rendimientos (% peso) de los productos obtenidos en el ensayo isoterma. 71

Figura 28. Comparación de los rendimientos (% peso) obtenidos en los ensayos isotermos y térmicos 72

Figura 29. Comparación de la composición de los gases (% área) obtenidos en los ensayos isotermos y térmicos..... 74

Figura 30. Comparación entre el gas de síntesis/resto de gases (% área) en los ensayos isotermos y térmicos 75

Figura 31. Rendimientos (% peso) de los productos obtenidos sin catalizador y con catalizador 77

Figura 32. Composición de los gases de pirólisis (% área) obtenidos sin catalizador y con catalizador 78

Figura 33. Relación entre el gas de síntesis (H_2+CO) y el resto de gases (% área) obtenidos sin catalizador y con catalizador 79

Índice de tablas

Tabla 1. Contenido de la lignocelulosa de algunas biomásas leñosas [55].....	27
Tabla 2. Componente de la planta.....	35
Tabla 3. Funciones de los controladores TOHO.....	40
Tabla 4. Especificaciones del analizador termogravimétrico.....	44
Tabla 5. Especificaciones del analizador elemental.....	45
Tabla 6. Especificaciones del calorímetro automático.....	46
Tabla 7. Características del catalizador CRG-LHR.....	51
Tabla 8. Resumen de los ensayos de pirólisis realizados.....	52
Tabla 9. Especificaciones técnicas del cromatógrafo con detector de masas.....	54
Tabla 10. Especificaciones del Microcromatógrafo Agilent 490 con detectores independientes TCD y FID.	55
Tabla 11. Composición de la mezcla patrón (% en volumen).....	56
Tabla 12. Distribución granulométrica de la muestra inicial (tal y como es recibida) (% peso).....	61
Tabla 13. Análisis inmediato (% peso), elemental (% peso), PCS (MJ/kg) y de constituyentes (% peso) de la muestra inicial.....	62
Tabla 14. Análisis inmediato (% peso), análisis elemental (% peso), y PCS (MJ/kg) del charcoal obtenido en función de la temperatura.....	66
Tabla 15. Poder calorífico superior (MJ/kg y MJ/m ³ N) de los gases obtenidos en los ensayos térmicos.....	69
Tabla 16. Composición (% área) de los líquidos de pirólisis obtenidos en función de la temperatura.....	69
Tabla 17. Análisis inmediato (% peso), análisis elemental (% peso) y PCS (MJ/kg) del charcoal obtenido en los ensayos isoterms y térmicos.....	73
Tabla 18. Poder calorífico superior (MJ/kg y MJ/m ³ N) de los gases obtenidos en los ensayos isoterms y térmicos.....	75
Tabla 19. Composición de la fracción líquida (% área) obtenida en los ensayos isoterms ...	76
Tabla 20. Poder calorífico superior (MJ/kg y MJ/m ³ N) de los gases obtenidos sin catalizador y con catalizador.....	79
Tabla 21. Composición de los líquidos de pirólisis (% área) obtenidos sin catalizador y con catalizador.....	80

Contenido

Resumen	7
Abstract	8
Laburpena.....	9
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. La biomasa como energía renovable	12
1.2. Revisión bibliográfica sobre la pirólisis de biomasa.....	16
2. OBJETIVO.....	19
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.1. La biomasa	20
3.1.1. Formación de la biomasa.....	20
3.1.2. Clasificación de la biomasa.....	22
3.1.3. Procesos de conversión de la biomasa	23
3.2. Biomasa lignocelulosa - La madera.....	24
3.2.1. Constituyentes de la pared celular de la biomasa.....	25
3.3. La pirólisis	27
3.3.1. Tipos de pirólisis	28
3.3.2. Productos de pirólisis	30
3.3.3. Rendimientos de los productos de pirólisis.....	31
3.3.4. Tratamientos térmico-catalíticos de vapores.....	33
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Descripción de la planta de pirólisis.....	35
4.2. Etapas del estudio	41
4.2.1. Recepción, preparación y caracterización de las muestras de biomasa	42

4.2.2.	Preparación de la planta	47
4.2.3.	Ensayos de pirólisis	49
4.2.4.	Recogida y caracterización de los productos obtenidos.....	53
4.2.5.	Recopilación de datos.....	56
4.2.6.	Mantenimiento de la planta	57
5.	RESULTADOS	61
5.1.	Muestra inicial	61
5.2.	Ensayos de pirólisis	63
5.3.	Variación de la temperatura (Ensayos térmicos).....	63
5.4.	Variación de la temperatura (Ensayos isoterms)	70
5.5.	Ensayo termocatalítico	76
6.	Conclusiones	81
	Bibliografía.....	84

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la influencia de la temperatura, la velocidad de calentamiento y el uso de catalizador en el proceso de pirólisis de biomasa residual forestal (*pinus radiata*), para optimizar los vapores generados, con el fin de obtener un gas aprovechable con alto contenido en H₂ y CO (gas de síntesis).

La biomasa residual procedente de la entresacada de los bosques de Mungia (Bizkaia) ha sido pirolizada en una planta semi industrial de tornillo en continuo, que está conectada a un segundo reactor donde los vapores de pirólisis son tratados térmica y/o catalíticamente con el propósito de promover el craqueo y obtener una mayor fracción gaseosa. Además, la fracción sólido o charcoal producido se puede aprovechar como reductor en la industria metalúrgica.

Se han realizado ensayos con rampa de calentamiento (térmicos) y ensayos en los que la temperatura en las cuatro zonas del horno de pirólisis se mantenía constante (isotermos) a 500, 700 y 900 °C, para entender la influencia que tiene la temperatura final y la rampa de calentamiento, tanto en los rendimientos como en las características de los productos obtenidos.

Teniendo en cuenta el consumo energético que implica operar a temperaturas muy altas (900 °C), los mejores resultados se pueden atribuir a 700 °C en el ensayo isoterma (700, 700, 700 y 700 °C), alcanzándose un rendimiento en gas del 50,8% y un contenido en gas de síntesis (H₂+CO) de 55,3%. Asimismo, a esta temperatura se consigue un charcoal con muy buenas características para su uso como reductor en la industria siderúrgica.

El uso del catalizador de níquel CRG-LHR a 700 °C (300, 500, 700, 700 °C) provoca un aumento en la fracción gaseosa (hasta 57,91%) en detrimento de los líquidos, mientras que la fracción sólida se mantiene constante. La proporción en hidrógeno y CO aumentan hasta 50,6% y 29,8% respectivamente y las características del charcoal no se ven afectadas.

Palabras clave: Pirólisis, Temperatura, Biomasa, Gas de síntesis, Charcoal

Abstract

The aim of this work is to study the influence of temperature, heating rate and the use of catalyst in the pyrolysis of woody biomass (*pinus radiate*), to optimized the pyrolysis vapors, in order to produce an useful gas fraction with high proportion of H₂ and CO (synthesis gas).

Biomass waste coming from Munguia's forests (Biscay) has been pyrolyzed in a semi industrial plant with a continuous screw, connected to a second reactor where the formed pyrolysis vapors are thermally and/or catalyically treated, in order to promote further cracking and to obtain a higher fraction of gases. Furthermore, the solid fraction or charcoal could be use as reducer in metallurgical industry.

Tests with different heating rates (thermal) in those the temperature of the four zones of the pyrolysis oven remain constant (isothermal) at 500, 700 and 900 °C have been carried out for the porpuse of understanding the influence of the final temperature and the heating rate, in the pyrolysis yields as well as in the characteristics of the products obtained..

Taking account the energy consumption that involves operating with high temperatures (900 °C), the best results are reached at 700 °C in the isothermal tests (700, 700, 700 and 700 °C), achieving 50,8% gas yield and 55,3% synthesis gas (H₂+CO). Additionally, at this temperature a charcoal with excellent characteristic for his use in the metallurgical industry as reducer is obtained.

The use of niquel catalyst CRG-LHR at 700 °C (300, 500, 700, 700 °C) increase gaseous fraction yield (up to 57,9%) in detrimental of liquids, whereas the solid fraction remains constant. The hydrogen and CO proportions increase up to 50,6% and 29,8% respectively and the characteristics of charcoal are not affected.

Key Words: Pyrolysis, Temperature, Biomass, Shyntesis gas, Charcoal

Laburpena

Lan honen helburua tenperatura, berotze abiadura eta katalizatzailearen eragina ikastea da basoan sortutako biomasa hondakinak (*pinus radiata*) erabiltzen duen pirolisi prozesuan, sortzen diren gasak optimizatzeko, hau da, H₂ eta CO (sintesi gasa) kontzentrazio handia duen gas baliagarria eskuratzeko.

Mungiako (Bizkaia) basoetatik datorren biomasa hondakinak torloju amaigabea duen planta semi industrial batean pirolizatuak izan dira. Honek, bigarren errektore batekin konektaturik dago non pirolisiko lurrinak termikoki edota katalitiko tratatuak izaten dira, krakeoa sustatzeko eta gas frakzio handiagoa lortzeko asmoarekin. Bestalde, ekoiztutako frakzio solidoa edo charcoala metalurgia industrian erabili daiteke erreduktore gisa.

Berotze abiadura duen saiakuntzak (termikoak) eta pirolisi labeko lau gunek tenperatura konstante mantendu diren saiakuntzak (isotermoak) egin dira 500 °C-tan, 700 °C-tan eta 900 °C-tan, azkeneko tenperatura eta berotze aldaparen eragina, bai prozesuaren errendimenduak bai lortu diren produktuen ezaugarriak ulertzeko.

Temperatura altuetan (900 °C) lan egiteak ekartzen duen energia kontsumoa kontuan izanda, lortu diren emaitzarik hoberenak 700 °C-ko saiakuntza isotermoari (700, 700, 700 eta 700 °C) esleitu ahal diezaiokegu, %50,8-ko gas errendimendua eta %55,3-ko sintesi gasa (H₂+CO) lortuta. Gainera, tenperatura honetan metalurgia industriadako erreduktore moduan ezaugarri oso onak dituen solidoa lortzen da.

CRG-LHR nikel katalizatzailea 700 °C-ko saiakuntzan (300, 500, 700, 700 °C) erabilera gas frakzioaren areagotzea (%57,9 arte) sorrarazten du likidoen kalterako, ostera frakzio solidoa konstante mantentzen da. Hidrogeno eta CO proportzioa %50,6 eta %29,8arte handitzen da hurrenez hurren eta solidoaren ezaugarriek ez diote eragiten.

Gako-hitzak: Pirolisia, Tenperatura, Biomasa, Sintesi gasa, Charcoal

1. INTRODUCCIÓN

El progreso y crecimiento de la humanidad está acompañado por un aumento en el consumo de los recursos energéticos. Los avances tecnológicos impulsan el desarrollo y la industria, lo que a su vez se ve reflejado en un incremento en el consumo de energía. El consumo de energía primaria a nivel mundial se ha incrementado en 2016 en un 1%, siendo Europa y Eurasia los grandes consumidores energéticos [1]. En la Figura 1 se refleja claramente como aun hoy en día el consumo de energías renovables es todavía reducido si lo comparamos con las energías fósiles como el petróleo, gas natural y carbón.

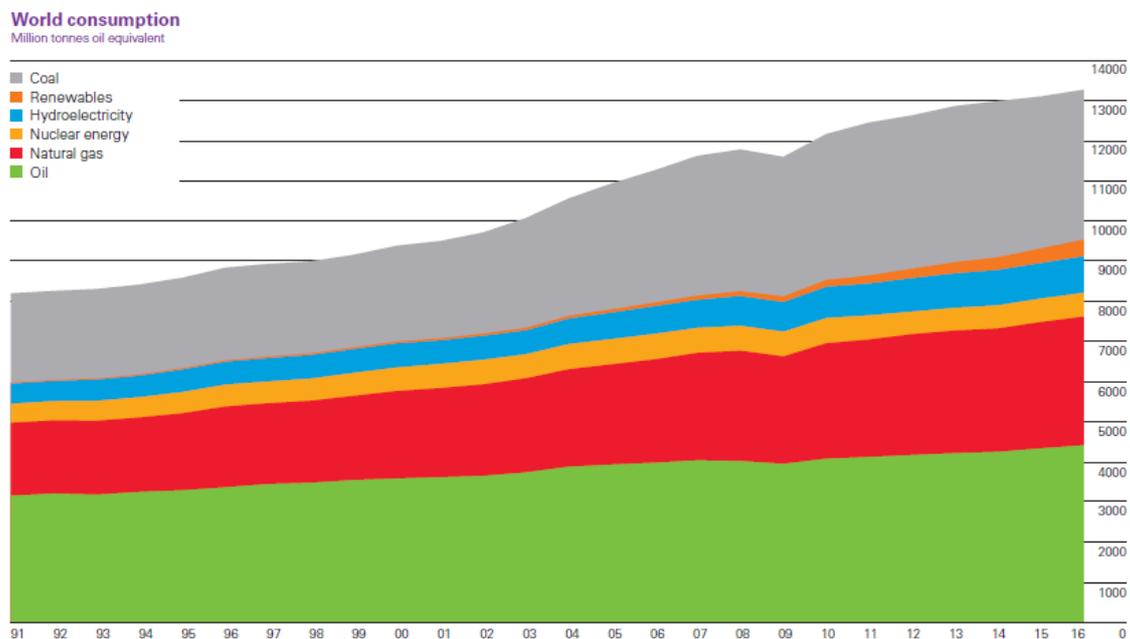


Figura 1. Consumo mundial de energía primaria (2016) (millones de toneladas equivalente de petróleo) [1]

En los últimos años se va notando la influencia de la transición energética. Esto se ve por ejemplo en la disminución del consumo del carbón, fuente fósil altamente contaminante, y en el aumento del uso de las energías renovables. Para satisfacer esta creciente demanda de energía más limpia, por ejemplo, British Petroleum (BP) se está centrando en la producción de gas y en la reducción de las emisiones de metano, así como en el desarrollo de lubricantes, combustibles y biocombustibles más eficientes. Así mismo se están ampliando los proyectos en energías renovables, invirtiendo en desarrollar nuevos modelos de negocio bajos en emisiones de dióxido de carbono [2].

Las energías renovables, encabezadas por la eólica y la energía solar, fueron de nuevo las energías de más rápido crecimiento en 2016, aumentando un 12% gracias a los continuos avances tecnológicos. A pesar de que el suministro de energías renovables representa poco más del 3% de la energía primaria total, el crecimiento de éstas supuso casi un tercio del crecimiento total de la demanda de energía en 2016. También es destacable que China se convirtiese en el mayor productor mundial de energías renovables en 2016, desplazando a EEUU [2].

El incremento en el desarrollo de energías renovables ha sido impulsado por la concienciación mundial sobre el cambio climático y el deber de proteger el medio ambiente. Por ello, se han creado normativas y leyes tanto a nivel mundial, europeo y nacional para fomentar el desarrollo de las tecnologías limpias, y sensibilizar a la población para llevar a cabo un uso consciente de la energía. Este es el trabajo de la International Energy Agency (IEA) la cual quiere asegurar una energía segura, asequible y limpia. Mediante el Tratado de París (The Paris Agreement) se pretende mitigar el calentamiento global, intentando que la temperatura global no aumente más de 2 °C y mejor sino sube de 1,5 °C. Estos valores están ligados a la reducción de las emisiones de CO₂ debidas a la producción de energía [3].

Ya en la década de los 90, los países industrializados se comprometieron a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en el conocido Protocolo de Kioto [4]. En 2013 comenzó el segundo periodo de este protocolo, el cual duraría 8 años, es decir, hasta el 2020. Asimismo, la Unión Europea ha comunicado su intención de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 20% con respecto al año 1990 [5].

Debido a la necesidad de reducir las emisiones de gases contaminantes, es preciso y de carácter urgente realizar avances en las nuevas tecnologías energéticas sostenibles y renovables.

Además de innovar en nuevas tecnologías, no hay que olvidar que el ser humano es un gran productor de residuos. La cantidad de residuos que se genera es cada vez más elevada, debido al carácter consumista y derrochador que se está fomentando en esta última década. Debido al crecimiento de los residuos, los gobiernos han tomado medidas en forma de leyes e iniciativas para solventar este problema, tales como la Ley 5/2013 que modifica la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y la Ley 22/2011 de Residuos y Suelos Contaminados. Con este tipo de normativas se pretende promover la prevención, así como la reutilización y reciclado de los residuos antes de que vayan al vertedero, destino final. La

valorización energética mediante el proceso de incineración de los residuos sólidos urbanos es una excelente opción para sacar provecho energético de los residuos [6].

La biomasa es una fuente renovable de gran valor, ya que no sólo puede servir para generar energía, sino que además se pueden obtener bioproductos similares a los obtenidos de la destilación y procesos petroquímicos del petróleo. Además, cabe la posibilidad de reutilizar residuos biomásicos, tales como la entresaca forestal que son difíciles de reutilizar o reciclar.

1.1. La biomasa como energía renovable

La biomasa es una materia orgánica originada en un proceso biológico. La biomasa tiene muchas ventajas si la comparamos con los combustibles fósiles convencionales [7]:

- Fuente de energía sostenible y renovable
- Fuente química
- Contiene menor cantidad de cenizas, azufre y fosforo
- Ciclo neutro de CO₂, se verá más adelante de forma desarrollado (Apartado 3.1.1. Formación de la biomasa)

La biomasa forestal es aquella procedente de prácticas silvícolas (selección de brotes y cortas sanitarias) y la que se aprovecha de los restos de madera (ramas y cortezas, rabeones y tocones o raíces). Las plantaciones forestales representan una alternativa productiva de gran valor social que permite cohesionar zonas rurales degradadas y revitalizar el campo; sin duda ofrece un recurso natural y renovable cuyo desarrollo ordenado y responsable en cualquier caso exige un nuevo impulso a la ordenación del territorio, pero sobre todo representa una oportunidad real como alternativa energética para el cumplimiento de las exigencias internacionales, para la reducción de emisiones de CO₂ y la lucha contra el cambio climático [8].

Además, este tipo de biomasa presenta tres grandes ventajas que la hacen única respecto a otras energías renovables [8]:

1. Fuente renovable más beneficiosa para el medio ambiente y que multiplica la reducción de emisiones frente a los combustibles fósiles.
2. Dado que se puede cultivar y potenciar su desarrollo productivo, es la fuente renovable que más empleo genera por unidad de energía producida, y su cultivo permite la creación de riqueza y cohesión social, especialmente en ámbitos y zonas rurales degradadas, proporcionando así una alternativa al empleo agrícola.

3. Es la fuente renovable más estable de todas, capaz de producir energía las 24 horas del día; no depende de que haga viento, luzca el sol o fluya el agua, es más barata de producir, y nuestro país tiene unas condiciones únicas para su desarrollo, lo que contribuiría a reducir las importaciones energéticas de España.

La gestión forestal sostenible, específicamente la relacionada con la recogida y limpieza de la biomasa que se acumula en los bosques, proporciona ventajas de gran valor ambiental [8]:

- Reducción del peligro de incendios.
- Mejor utilización de los espacios.
- Apoyo a la regeneración natural de la masa principal.
- Menor riesgo de plagas forestales.
- Mejora de la calidad del arbolado.

En concreto, en el ámbito de la reducción de incendios, la gestión de la biomasa forestal permitiría reducir el riesgo de incendios en un 70% [8].

España es un país con gran dependencia energética, ya que no es productor de combustibles fósiles. Por ello, es importante que apueste por las energías renovables y ayude a impulsarlas. A la hora de visualizar el esquema energético de consumo de España, Figura 2, se observa claramente como las fuentes de consumo son principalmente de origen fósil, siendo la contribución de las energías renovables solo del 14 % en el año 2016 [9].

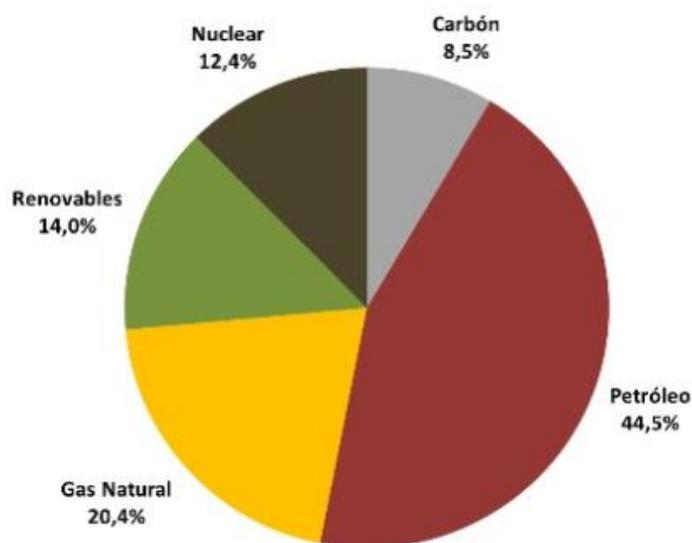


Figura 2. Consumo de energía primaria en España (2016) [9]

En lo referente a la producción de energía en España, el esquema cambia si lo comparamos con el de consumo. Como se observa en la Figura 3, la producción de energía mediante fuentes renovables es de un 50,7% teniendo en cuenta la biomasa, biocarburantes y residuos, la energía eólica, solar y geotérmica y la energía hidráulica en el año 2015 [10].

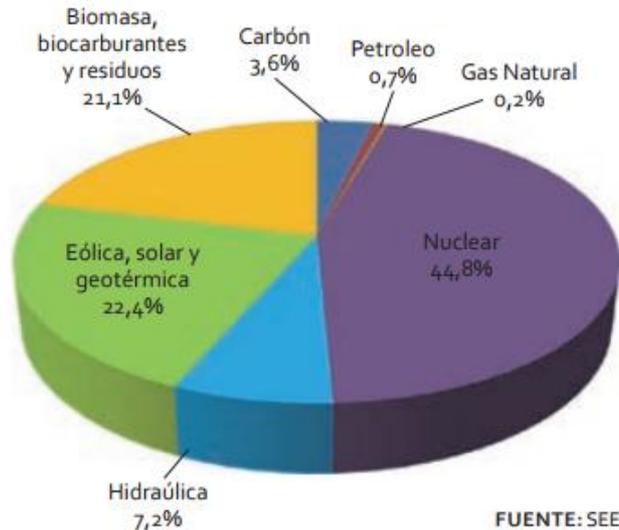


Figura 3. Producción interior de energía primaria en 2015 en España [10]

España cuenta con 27,7 millones de hectáreas de superficie forestal, lo que equivale al 54,8 % de su territorio. Los bosques ocupan más de 18 millones de hectáreas [10]; además, cuenta con unos 6,5 millones de toneladas de residuos forestales en sus montes que no se aprovechan. Adicionalmente se podrían poner en aprovechamiento 350.000 hectáreas de cultivos energéticos que proporcionarían 7 millones de toneladas por año de biomasa verde [8].

Todo lo anterior, hace de España un país idóneo para promover la generación de energía y biocombustibles mediante la biomasa forestal.

En el caso de la Comunidad Autónoma Vasca, el 7,2% de la energía proviene de fuentes renovables tal y como se muestra en la Figura 4.

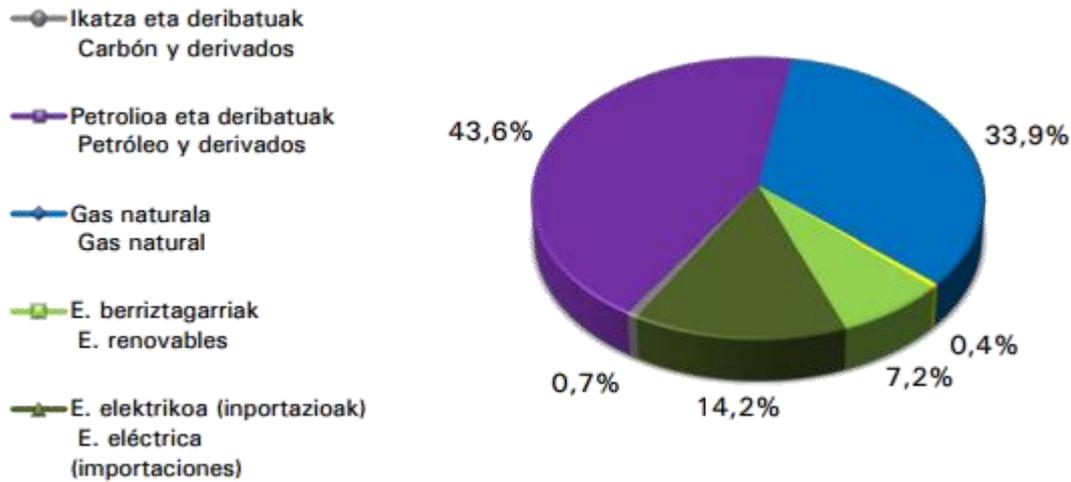


Figura 4. Consumo interior bruto de la Comunidad Autónoma Vasca (2015) [12]

El aprovechamiento de energía renovable en el año 2015 fue de 454 ktep, cantidad de la que la biomasa constituye un 68,4%, los biocarburantes el 15,1%, la hidroeléctrica un 8,2% y la eólica un 6,5% [12].

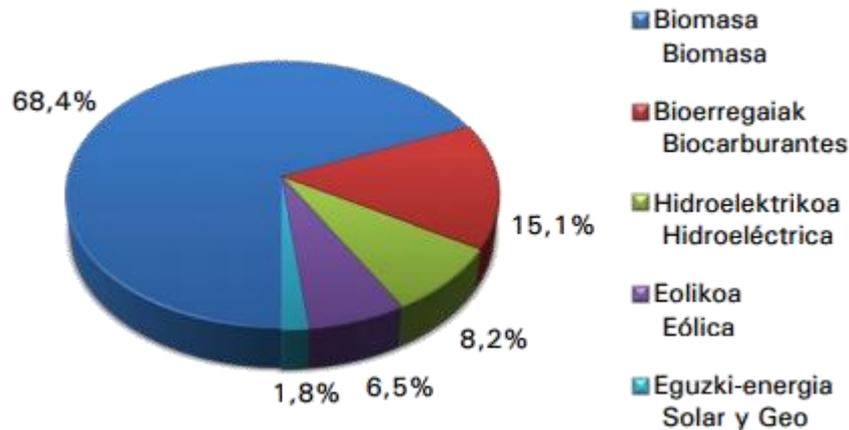


Figura 5. Aprovechamiento de las energías renovables en el País Vasco (2015) [12]

Como se recoge en la figura anterior, el uso de biomasa para la generación de energía supuso un 68,4% en el País Vasco, lo cual demuestra que este tipo de material tiene un gran potencial como energía renovable.

Además, el País Vasco es la potencia principal de biomasa forestal en España; esto se debe a que su superficie forestal es muy extensa y los bosques naturales suponen cerca del 47% de la superficie del territorio arbolado [12].

1.2. Revisión bibliográfica sobre la pirólisis de biomasa

Hace tiempo que se lleva investigando e industrializando nuevos procesos tecnológicos para el uso y aprovechamiento de la biomasa.

En el proceso de pirólisis son tres los productos principales obtenidos [13]: 1) un sólido rico en carbón denominado charcoal, 2) un líquido orgánico conocido por bio-oil y 3) una mezcla de gases compuesta principalmente por CO, CO₂, hidrocarburos ligeros e hidrógeno [14]-[16].

En este proceso varios parámetros de operación influyen en la cantidad y composición de cada una de las tres fracciones que se generan, siendo la temperatura de reacción uno de los factores más importantes [17]. Aun así, otros parámetros como el origen de la biomasa [18], la velocidad de calentamiento [15], el tiempo de residencia [19], la presión [20], [21] y otros [22], [23] son también importantes.

En general la pirólisis a temperatura baja promueve la producción de charcoal y líquidos mientras que a temperaturas más elevadas aumenta la generación de gas [24]- [26].

Un aspecto a estudiar, para hacer que la pirólisis sea más sostenible y rentable, es el uso de los vapores generados [27]- [29]. Para ello, es necesario maximizar la producción de la fracción gaseosa, lo que conlleva la reducción de los líquidos o alquitranes generados. Para ello los vapores de pirólisis se someten a un segundo tratamiento a alta temperatura y/o con catalizador, donde se lleva a cabo un craqueo, en el que largas moléculas se rompen formando hidrocarburos y compuestos más livianos [24]. Hay varias referencias bibliográficas [25], [30], [31] que indican que no se puede lograr una eliminación completa de los alquitranes solamente mediante tratamiento térmico. La obtención de un gas de alto valor añadido también se puede lograr utilizando catalizadores simultáneamente con el tratamiento térmico.

Hasta ahora las investigaciones desarrolladas en torno al proceso de pirólisis han sido orientadas a la obtención de líquidos (bio-oil) como principal producto [32]-[36], dejando en un segundo plano el estudio de las aplicaciones del gas y del charcoal.

Bhattacharya et al. [37] ha obtenido mediante pirólisis continua en un reactor auger a unos 500 °C utilizando como materia prima mezclas de madera/plástico y obteniendo una mejora en la calidad de los bio-oils, los cuales tienen un mayor contenido en hidrógeno. Otros autores, también han conseguido buenas cualidades de los líquidos obtenidos de la pirólisis continua en reactor auger de biomasa, como Thangalazhy-Gopakumar et al. [38] que transforma virutas de

madera de pino en bio-oils a 400-500 °C y Veses et al. [39] que usan diferentes catalizadores basados en Mg y Ca para aumentar la producción de líquidos en un proceso de pirólisis continuo a baja temperatura (450 °C).

Dermirbas [40] ha estudiado la influencia que tiene la temperatura sobre la fracción líquida obtenida en el proceso de pirólisis de una muestra de biomasa. La fracción líquida obtenida tras la pirólisis consiste de dos fases: una fase acuosa con compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular, y otra fase no acuosa que contiene compuestos orgánicos de alto peso molecular. La fracción de más interés es la fase no acuosa denominada bio-oils.

En lo que se refiere al producto sólido o charcoal obtenido a partir de la pirólisis de biomasa forestal, estudios indican que puede tener una calidad comparable al coque metalúrgico procedente de combustibles fósiles para su uso como agente reductor, sustituyendo parcialmente al coque o carbón [16], [41], con la disminución de emisiones de CO₂ que esto conlleva (la industria metalúrgica es una de las que más impacto ambiental supone). Esto implica un beneficio ambiental y económico-social, ya que el efecto invernadero, la dependencia energética del petróleo y la gestión de residuos son problemas actuales que afectan directa o indirectamente a la población. Así la empresa Arcelor Mittal, referente en la producción de hierro y acero, utiliza el proceso de pirólisis de biomasa maderera para producir un charcoal de origen sostenible en Brasil, destinando 100000 ha a plantaciones de eucalipto para la obtención de charcoal [42].

El Laboratorio de Investigación Christian Doppler de Leoben en Austria, en colaboración con la empresa Befesa Steel R&D y el grupo de investigación Supren del Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco, ha investigado la obtención de charcoal de calidad semejante a la del coque metalúrgico mediante pirólisis lenta a alta temperatura (900 °C) de residuos de poda de olivos procedentes de Extremadura. El coque así obtenido tiene unas propiedades prometedoras, y los ensayos a los que ha sido sometido como agente reductor metalúrgico han sido satisfactorios [22].

Así mismo, el grupo Supren de la Universidad del País Vasco también, en ensayos previos, ha obtenido charcoal de calidad metalúrgica mediante pirólisis lenta en un reactor tipo auger con calentamiento progresivo hasta los 900 °C de residuos procedentes de actividades de entresaca de la especie pinus pinaster [24] y también utilizando en un reactor semi-batch a 750 °C de la especie eucalyptus camaldulensis [18].

Dingding et al. [43] han ensayado la fracción sólida o biochar obtenida de una pirólisis inicial de biomasa como catalizador para una posterior gasificación de diferentes biomásas sin pirolizar, mezclándola con proporciones variables de níquel; el biochar obtenido de planta de algodón, mezclado con níquel en un 15% en peso a 800 °C, mostró una producción de hidrógeno muy elevada.

Por otro lado, existen pocas investigaciones sobre el tratamiento termo/catalítico de los vapores de pirólisis para intentar reducir/eliminar los bio-oils [15], [18], [44]. Sin embargo se encuentran referencias bibliográficas de procesos de gasificación de biomasa para eliminarlos [45], utilizando catalizadores efectivos basados en níquel [46], [47].

2. OBJETIVO

Este trabajo tiene como objetivo la optimización del proceso de pirólisis de residuos de biomasa forestal (pino radiata) llevado a cabo en una planta semi industrial de tornillo de funcionamiento en continuo (auger) y posterior tratamiento de los vapores generados, para maximizar el gas obtenido mediante un tratamiento termocatalítico de los vapores de pirólisis generados, así como aprovechar la fracción sólida o charcoal producido como reductor en la industria metalúrgica. El gas obtenido es una mezcla rica en H_2 y CO (gas de síntesis), CH_4 , CO_2 y otros hidrocarburos en menor proporción y presenta un alto valor añadido, pudiéndose utilizar como combustible o como materia prima para la síntesis de diversos productos químicos (gas de síntesis, hidrógeno, biometano, etc.).

Para ello se lleva a cabo un estudio de la influencia de la temperatura, velocidad de calentamiento y uso de catalizador de níquel, tanto en los rendimientos de cada una de las fracciones obtenidas como en las calidades de las mismas, de cara a conseguir el objetivo general mencionado.

Además de la obtención de productos de alto valor añadido, en este proceso también se da salida a residuos forestales sin interés alguno de difícil gestión y cuyo destino final sería el vertedero.

Para alcanzar el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de la influencia de la temperatura de pirólisis en los rendimientos y calidad de los productos obtenidos.
- Estudio de la influencia de la rampa de calentamiento en los rendimientos y calidad de los productos de pirólisis obtenidos.
- Estudio de la influencia del uso de catalizador de níquel en el tratamiento de los vapores de pirólisis generados.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

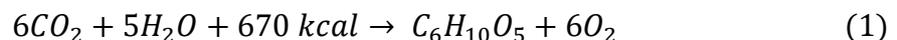
3.1. La biomasa

La biomasa es la fracción biodegradable o de origen biológico de productos o residuos. Su procedencia puede ser diversa: animal, vegetal, industrial, agrícola, residual... a excepción de aquella materia generada en formaciones geológicas mediante un proceso de mineralización, es decir, hidrocarburos, carbón y gas natural.

La Directiva Europea 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [48], relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables define la biomasa como: “La fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.”

3.1.1. Formación de la biomasa

La biomasa es la más antigua de las fuentes de energía renovables conocidas por la humanidad [49], teniendo su origen en la energía solar [50][52]. La formación de la biomasa vegetal se debe al fenómeno de la fotosíntesis, proceso que convierte la luz solar en energía, y mediante la cual la energía fotónica es convertida en energía química, reacción catalizada por la clorofila, molécula de las plantas que tiene la capacidad de capturar la luz. En la fotosíntesis el dióxido de carbono (CO_2) se convierte en celulosa ($C_6H_{10}O_5$) (reacción 1), que constituye el esqueleto de los vegetales y es la base para la generación de glucosa que alimentará a la planta [50][52].



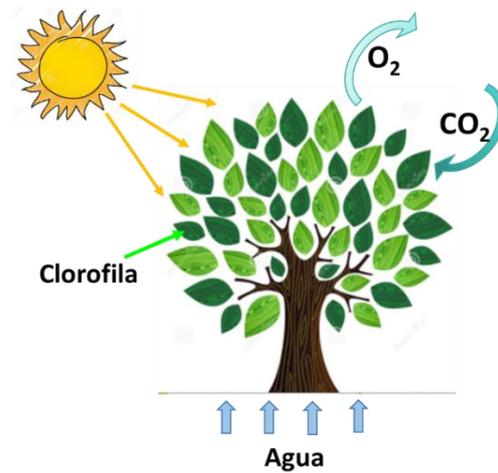


Figura 6. Formación de la biomasa mediante fotosíntesis con absorción de energía solar, CO₂ y agua [elab. propia]

Al tratarse de una fuente energética sostenible y renovable, la biomasa está en constante formación debido a la interacción del CO₂, el aire, el agua, la tierra y la luz solar con los animales y las plantas. Una vez un organismo muere, los microorganismos descomponen la biomasa hasta sus constituyentes elementales H₂O, CO₂ y energía. Dado que la biomasa se alimenta de CO₂ durante su generación y periodo de vida, su posterior combustión no aumenta el CO₂ total emitido a la atmósfera. Este fenómeno es denominado “greenhouse gas neutral” o lo que es lo mismo, balance de CO₂ neutro [49].

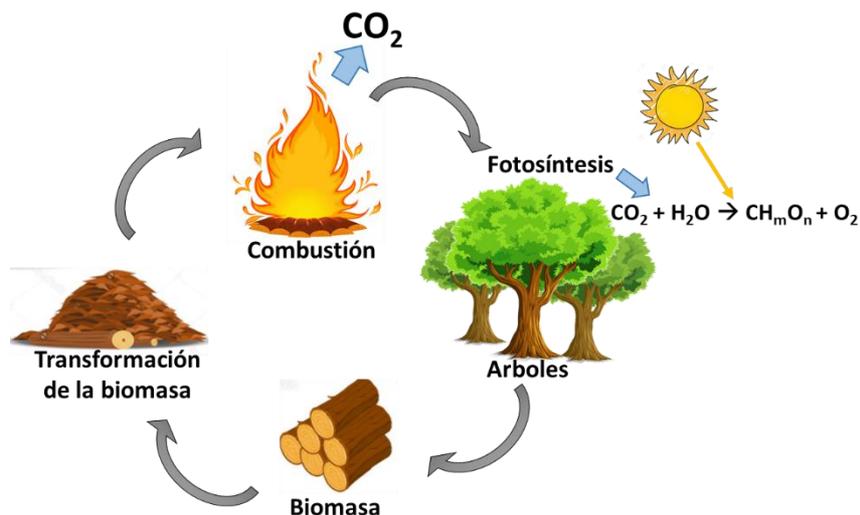


Figura 7. Ciclo neutro de CO₂ de la biomasa [elab. propia]

Para que la biomasa tenga una utilidad real en el ámbito energético es necesario que ella y/o su fuente de origen posean una serie de características que la hagan ser barata, disponible en todas las estaciones del año y en todas localidades geográficas, de fácil manejo, etc. De hecho, sus características determinarán si dicha biomasa es de utilidad energética o como biocombustible. A continuación, se listan las características a tener en cuenta [49]:

- De fácil obtención y procesamiento
- De alta absorción de energía
- De alto índice de aprovechamiento del sustrato
- De los requisitos de crecimiento
- De fácil y barata distribución
- De mínima competencia con otros usos y cultivos
- De rápida conversión
- De máximo aprovechamiento del organismo
- De elevada conversión en CO₂
- De resultado energético positivo

3.1.2. Clasificación de la biomasa

La biomasa puede ser clasificada de diversas maneras en función del criterio a seguir que se determine. Esto se debe a la gran diversidad de tipos de biomasa que hay. Uno de los parámetros es su velocidad de biodegradación (biodegradabilidad) [50]. Atendiendo a este parámetro la biomasa se podría clasificar de la siguiente manera:

- Biomasa fácilmente biodegradable: se caracteriza por una rápida descomposición, como es el caso de la hierba, los purines o algunas fracciones de los residuos urbanos. Este tipo de biomasa puede denominarse fracción “compostable”, ya que puede aprovecharse si se la somete al proceso de compostaje.
- Biomasa lentamente biodegradable: también denominada biomasa leñosa, comprende aquellas fracciones de lenta descomposición biológica. Las más importantes son la madera y sus derivados. Su lenta biodegradación se debe a que las moléculas son más complejas y estables.

Para la biomasa biodegradable, los tratamientos más adecuados son los procesos biológicos. Esto se debe a que usan las características bioquímicas de la biomasa y la acción metabólica de

los microorganismos para descomponerla y generar distintos productos como el biogás. Los tratamientos más comunes son la digestión anaerobia y la fermentación [51].

Los tratamientos biológicos no son adecuados para la biomasa lentamente biodegradable. Esto se debe a que la biomasa no se degradaría en un tiempo suficientemente adecuado, por lo que los procesos termoquímicos son una opción más apropiada para este tipo de biomasa, ya que la temperatura ayuda a la rotura de los enlaces de las cadenas orgánicas de la biomasa, dando como resultado compuestos más ligeros [49].

3.1.3. Procesos de conversión de la biomasa

Existen diferentes formas para transformar la biomasa en energía o en subproductos útiles, pero son dos las vías más utilizadas, las cuales se reflejan en la Figura 8 [49]:

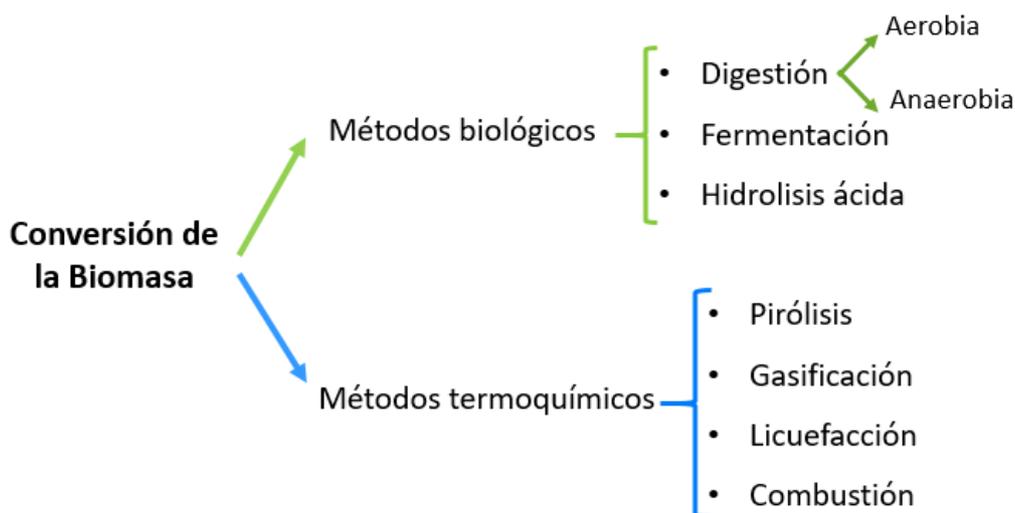


Figura 8. Métodos de conversión de la biomasa [elab. Propia]

Métodos biológicos

En este tipo de conversión las moléculas se rompen por acción de las bacterias o enzimas. Este proceso es más lento que el termoquímico, pero no requiere de mucha energía externa [49]. Se utilizan para biomasa de alto contenido en humedad [52]. Los tres procesos principales son:

- Digestión (anaerobia o aerobia)
- Fermentación
- Hidrólisis enzimática o ácida

Métodos termoquímicos:

En este caso la biomasa se transforma en sólidos, líquidos y gases, los cuales a posteriori son sintetizados en los productos químicos deseados o usados directamente en otros procesos [49]. La biomasa que mejor funcionan en estos procesos de conversión es la de menor humedad [52]. La conversión termoquímica incluye los siguientes procesos [53]:

- ❖ **Combustión:** reacción química por la cual un material, combustible, se combina con el oxígeno, comburente, a partir de una temperatura, para dar lugar a un producto sólido, cenizas, y uno gaseoso, humos o gases de combustión. En el proceso se produce una gran cantidad de energía térmica que podrá ser aprovechada.
- ❖ **Gasificación:** proceso termoquímico en el que la materia orgánica carbonada se transforma en un gas combustible con poder calorífico mediante unas reacciones a altas temperaturas (800-1100 °C) y la presencia de un agente gasificante, que puede ser hidrógeno, vapor de agua, oxígeno o aire o combinaciones de éstos. La fracción gaseosa obtenida está constituida mayoritariamente por una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), con proporciones menores de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂), denominada “gas de síntesis”, que puede ser utilizada como combustible o como materia prima para la síntesis de distintos productos químicos (amoníaco, metanol, etc.).
- ❖ **Pirólisis:** descomposición química de la materia orgánica aportando energía en forma de calor (entre 400 y 900 °C) en una atmósfera inerte o en ausencia de oxígeno. La reacción genera como productos un residuo carbonoso o charcoal, gases condensables o bio-oil y productos gaseosos. En función de las condiciones del proceso y del tipo de biomasa empleada, las fracciones de los productos son diferentes.

3.2. Biomasa lignocelulosa - La madera

La biomasa de origen lignocelulósico es el material orgánico más abundante en la tierra. Sus fuentes son los bosques, cultivos agrícolas, residuos de cosechas y otros residuos industriales, como residuos de la industria de la madera y los tableros, residuos de la industria del papel y el papel reciclado [54].

Los materiales lignocelulósicos tienen la ventaja de ser biodegradables y renovables, siendo el resultado del proceso de fotosíntesis de los vegetales mediante la energía solar. Bajo este

enfoque, su empleo como combustibles representa una forma sostenible y amigable con el medio ambiente [54].

La biomasa es una compleja mezcla de material orgánico (carbohidratos, grasas y proteínas) y una pequeña cantidad de minerales como sodio, fósforo, calcio y hierro. Los principales componentes de la biomasa vegetal son los extractos, los componentes de la pared celular y las cenizas (Figura 9) [49]:

- Extractos: sustancias presentes en el tejido animal o vegetal que pueden ser separados con tratamiento con disolventes.
- Pared celular: le confiere la resistencia a la planta. Una pared celular típica está constituida por carbohidratos y lignina. Los carbohidratos son principalmente fibras de celulosa o hemicelulosa que confieren la resistencia a la estructura, mientras que la lignina se encarga de unir las fibras.
- Cenizas: la parte inorgánica de la biomasa

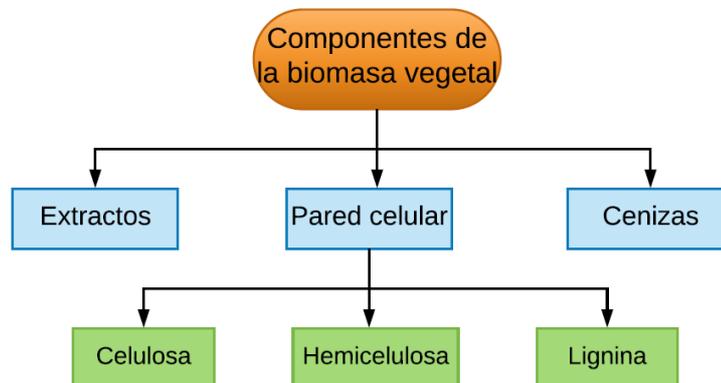


Figura 9. Componentes mayoritarios de la biomasa vegetal [49].

3.2.1. Constituyentes de la pared celular de la biomasa

La composición polimérica de la pared celular está constituida principalmente por tres polímeros principales: celulosa, hemicelulosa y lignina [49].

Celulosa

La celulosa es el componente orgánico más común de la tierra, y es el principal componente de la pared celular de la biomasa [49], aportándole resistencia y rigidez a la pared celular [55]. La celulosa es una cadena polimérica larga con un alto grado de polimerización (≈ 10000) y un

alto peso molecular (≈ 50000) que se representa por la formula $(C_6H_{10}O_5)_n$. La estructura cristalina de la glucosa está constituida por cientos de unidades de moléculas de glucosa [49].

Hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo compuesto químico más abundante en la biomasa leñosa y se presenta junto con la celulosa [55]. Este compuesto tiene una estructura amorfa y desordenada con baja resistencia. Es un polímero formado por un grupo de carbohidratos con estructura de cadenas ramificadas y un bajo grado de polimerización ($\approx 100-200$) y se puede representar por mediación de la siguiente formula $(C_5H_8O_4)_n$ [49].

Lignina

La lignina es un polímero tridimensional amorfo compuesto de unidades de fenilpropano C_6-C_3 [56], que se une entre sí por enlaces tipo alquil-aryl-eter o carbono-carbono [53]. Su función se centra en proporcionar rigidez a la pared celular, asegurar protección contra la humedad, los agentes atmosféricos y el ataque de microorganismos, además de actuar como elemento de unión de las fibras de celulosa [53].

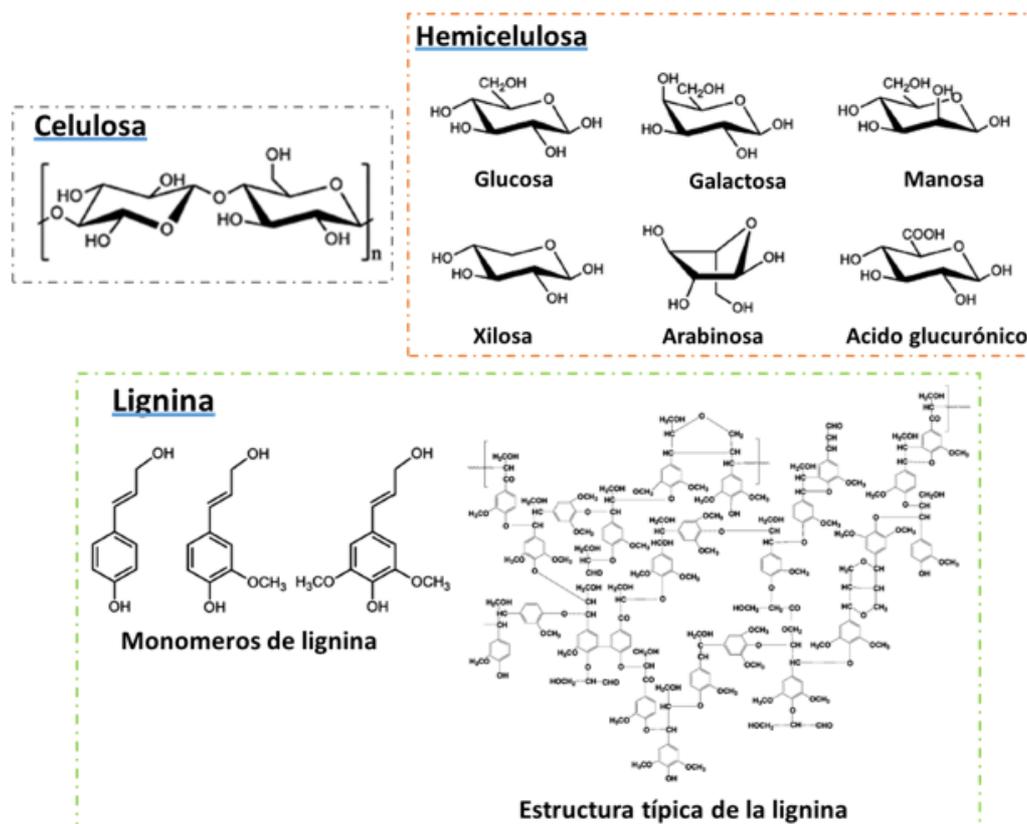


Figura 10. Composición de la pared celular de la biomasa leñosa [55]

La biomasa también se puede clasificar en base a la proporción relativa de celulosa, hemicelulosa y lignina. Esto es de gran ayuda, ya que su comportamiento durante el proceso de pirólisis diferirá en función del porcentaje en el que se encuentren estos tres elementos [49]. En la Tabla 1 se recoge el contenido de lignocelulosa de algunas biomásas leñosas.

Tabla 1. Contenido de la lignocelulosa de algunas biomásas leñosas [55]

Contenido de Lignocelulosa (% en peso seco)			
Material	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Abedul	40	25,7	15,7
Roble	47	20	27
Hierba de huerto	32	40	4,7
Hierba	32	28	16
Paja de arroz	34	27,2	14,2
Paja de trigo	24	40	21
Rastrojo de maíz	48	29	6

3.3. La pirólisis

La pirólisis suele definirse como la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte a temperaturas entre 400-900 °C. Esta reacción se produce a través de una compleja serie de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y de calor [53].

Cuando un combustible sólido se calienta, sufre una serie de reacciones de rotura de sus enlaces. Si se analiza, por ejemplo, la descomposición térmica de la madera en función de la temperatura se pueden observar cuatro etapas: 1) una primera etapa hasta 200°C donde se produce fundamentalmente la evaporación del agua, 2) una segunda etapa desde 200 hasta unos 280°C, donde se forman principalmente H₂O, HCOOH, CH₃COOH, y CO; 3) en la tercera etapa, entre 280 y 500°C, se observa la producción de CH₃COOH, HCOOH, CH₂O, CO, CH₄, H₂ y compuestos orgánicos más pesados y condensables, como productos mayoritarios; 4) en la última etapa, a partir de 500 °C aproximadamente, fundamentalmente se producen reacciones del sólido que queda, desprendiéndose monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno [53].

Los productos iniciales de la pirólisis constan de una fracción de gases condensables y otra fracción sólida denominada char. Los gases condensables (formados por bio-oils y gases)

podrán romperse en gases no condensables (CO, CO₂, H₂ y CH₄), líquidos y char (Figura 11). Esta descomposición se genera debido a una reacción homogénea en fase gas y otra reacción térmica heterogénea entre la fase gas y sólido. En la reacción gaseosa, los vapores condensables se craquean, debido a reacciones secundarias, en moléculas más pequeñas no condensables gaseosas como el CO y el CO₂ [49].

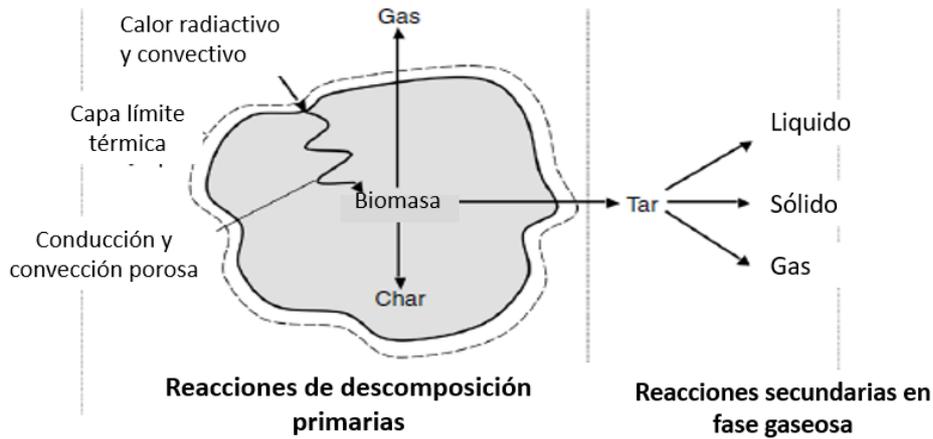
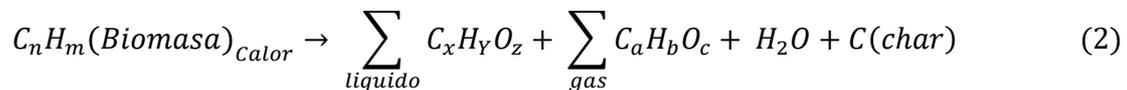


Figura 11. Pirólisis de una partícula de biomasa [49]

El proceso de pirólisis se puede representar mediante la siguiente reacción genérica:



3.3.1. Tipos de pirólisis

En el proceso de pirólisis, parámetros de operación como la temperatura, la velocidad de calentamiento o el tiempo de residencia son condicionantes a tener en cuenta en función de la fracción de producto que se quiere promover. Como resultado, los procesos de pirólisis se clasifican según la velocidad de calentamiento utilizado, que corresponden al tiempo de residencia del sólido en la zona de calentamiento del reactor. Este parámetro tiene directa influencia sobre la velocidad de transferencia de calor, la distribución global de la temperatura y el tiempo de residencia de los gases [55]. Asimismo, la naturaleza de la biomasa de alimentación es un factor decisivo a la hora de elegir el tipo de pirólisis a usar. A continuación, se explican brevemente los diferentes tipos de pirólisis [55]:

- Pirólisis lenta: se realiza con una velocidad de calentamiento menor de unos $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a una temperatura de unos $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$. El tiempo de residencia de los vapores en el horno es de varias horas, lo que facilita que se den reacciones secundarias entre componentes de bajo peso molecular (volátiles). Por consiguiente, se da un aumento en la generación del contenido de charcoal y una menor cantidad de líquidos.
- Pirólisis intermedia: implica reacciones a temperaturas entre los $600\text{-}1000^{\circ}\text{C}$, velocidades de calentamiento bajas y tiempos intermedios de residencia de la alimentación (unas horas). Este proceso es adecuado para un diverso rango de alimentaciones, en las que se incluyen residuos de madera y comida, e incluso aguas residuales. La fracción sólida obtenida o charcoal puede ser usado como fertilizante agrícola, para producir energía mediante co-combustión en centrales térmicas, como agente reductor en la industria metalúrgica, etc., obteniéndose también una fracción gaseosa.
- Pirólisis rápida: Con el objetivo de aumentar la formación de la fracción líquida la pirólisis se tiene que dar a velocidades rápidas durante unos segundos a unas temperaturas moderadas ($400\text{-}600^{\circ}\text{C}$) para ayudar a minimizar la producción de reacciones termoquímicas secundarias, que son precursoras de la formación de charcoal; con este procedimiento se han de tener en cuenta las siguientes precauciones para maximizar el calentamiento y la transferencia de masa, que limita reacciones indeseables que se dan a bajas temperaturas:
 - Alto calentamiento y alta velocidad de transferencia de masa requieren de una molienda fina de la materia prima
 - Control exhaustivo de la temperatura de reacción, comprendida entre $425\text{-}600^{\circ}\text{C}$
 - Tiempo de residencia de vapores baja (normalmente $<2\text{s}$)
 - Enfriamiento rápido de los vapores y aerosoles (partículas sólidas suspendidas en la fase gaseosa) para lograr una buena separación del agua soluble/componentes insolubles.

Además, alimentaciones con alta cantidad de humedad son inadecuadas para la pirólisis rápida, debido a que la rápida generación de vapor de agua conlleva una disminución nociva en la temperatura del reactor.

- Pirólisis flash: La pirólisis flash se caracteriza por altas velocidades de calentamiento ($>1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$) y moderadas temperaturas de reacción ($400\text{-}500^{\circ}\text{C}$). Así se consigue un alto contenido en líquidos con bajo contenido en agua y unos rendimientos de conversión de

hasta 70%. Los tiempos de residencia son menores que los utilizados en la pirólisis rápida, generalmente menores de 0,5 s. Para obtener tan alto calentamiento y alta velocidad de transferencia de calor, el tamaño de la biomasa tiene que ser lo más pequeña posible, normalmente alrededor de 105-250 μm .

3.3.2. Productos de pirólisis

Como se ha comentado anteriormente, la pirólisis implica la ruptura de largas y complejas moléculas en diversas moléculas más pequeñas [49]. Los productos se pueden clasificar en 3 grandes grupos [55]:

❖ Charcoal

El charcoal es el producto sólido final que se obtiene tras el proceso de pirólisis. En el caso de que se trabaje con biomasa se le denomina biochar. Este producto está compuesto por materiales carbonosos y cenizas. El contenido de carbón en el charcoal está generalmente en torno al 50% en peso del total con respecto a la materia prima. El contenido de charcoal en los productos de pirólisis está entorno al 15-25 %. Este residuo sólido tiene diversas aplicaciones industriales, tales como [55]:

- Combustible sólido en calderas
- Para producción de carbón activo
- Reactivo para procesos de gasificación para la producción de gas de síntesis
- Materia prima de carbón para la producción de nanotubos de carbón
- Agente reductor metalúrgico en la industria metalúrgica

❖ Bio-oils

Los denominados bio-oils corresponden a la fracción líquida de los productos obtenidos en la pirólisis. Este componente generalmente es de color negro y fluido viscoso. En función de la materia prima y de los parámetros del proceso de pirólisis las características de los bio-oils pueden variar. En general, el bio-oil está compuesto por una mezcla compleja de oxígeno y alquitrans (benceno, tolueno, naftalenos), con una cantidad considerable de humedad ($\approx 25\%$ en peso).

❖ Biogas

La composición de gas obtenido en el proceso de pirólisis puede ser compleja y es función de las condiciones de trabajo tales como la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de los gases, así como de la composición de la materia prima y del tamaño de la misma. Normalmente, la fracción de biogas comprende proporciones de CO, CO₂, CH₄, H₂, etano, eteno, propano, propileno y butano.

3.3.3. Rendimientos de los productos de pirólisis

Los productos de pirólisis dependen del diseño de la planta, de las características físicas y químicas de la biomasa y de los parámetros de operación, tales como [49]:

- Temperatura de pirólisis
- Velocidad de calentamiento
- Tiempo de residencia en el reactor

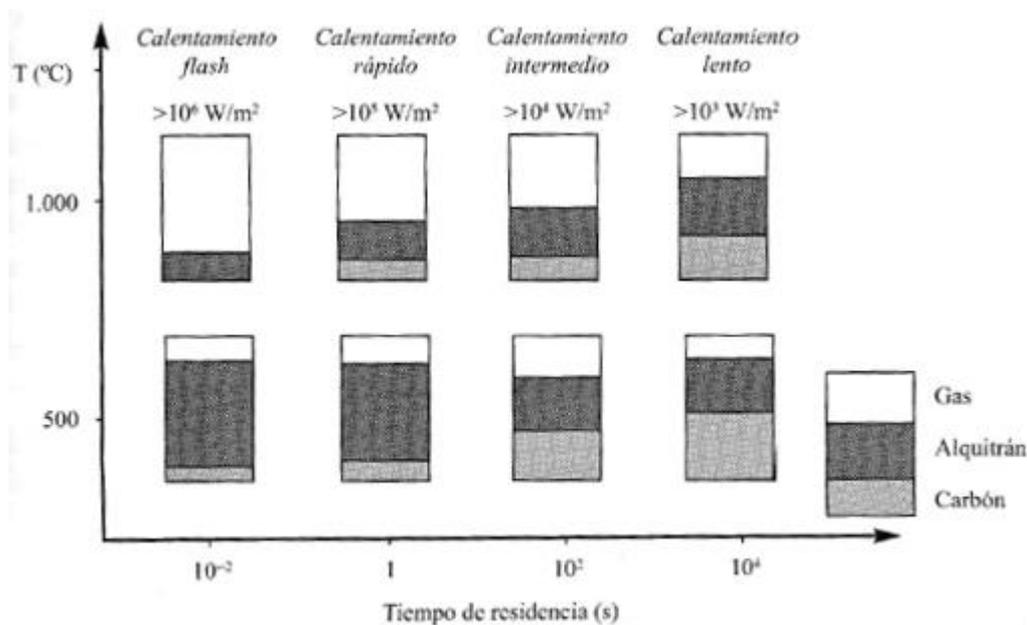


Figura 12. Rendimiento a productos de la pirólisis en función de la temperatura, el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento [53]

Además, los productos obtenidos también dependen de la presión, de la composición del gas ambiente y de la presencia de catalizadores.

Se puede jugar con la temperatura y la velocidad de calentamiento para variar los porcentajes de sólido, líquido y gas en los productos finales de la pirólisis. Rápidos calentamientos darán mayor cantidad de volátiles y charco al con mayor reactividad que llevando a cabo calentamientos lentos, tal y como se ha visto anteriormente. Velocidades de calentamiento menores y mayores tiempos de residencia darán como resultado charco al secundario proveniente de la reacción entre el charco al primario y los volátiles.

Efecto de la temperatura de pirólisis

La temperatura de pirólisis afecta tanto a la composición como al porcentaje de producto obtenido [49].

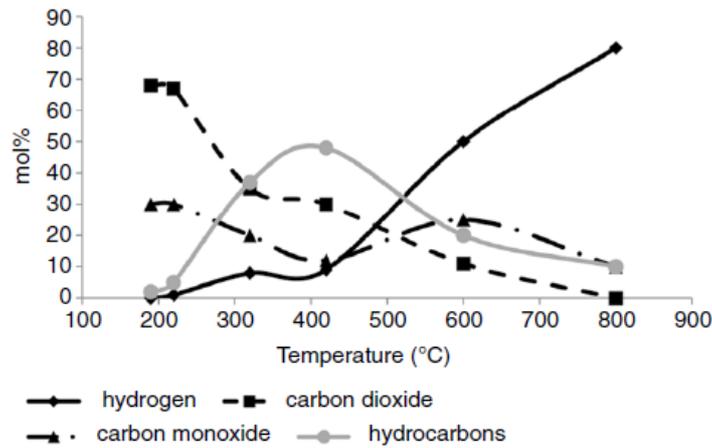


Figura 13. Efecto de la temperatura en los gases [49]

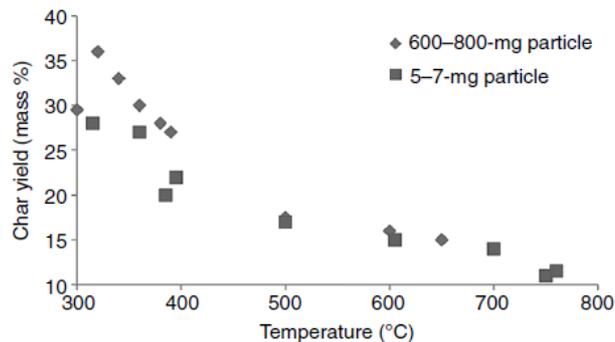


FIGURE 3.7 Char yield from pyrolysis decreases with increasing temperature. Data are for two sizes (or mass) of birch wood particle. (Source: Adapted from Davidson, 2001.)

Figura 14. Efecto de la temperatura en la producción de charco al [49]

En la Figura 13 se recoge un ejemplo de cómo durante el proceso de pirólisis la producción de los gases varía en función de la temperatura.

La cantidad de charcoal producido también depende de la temperatura utilizada en el proceso. Bajas temperaturas generan una mayor cantidad de sólido, mientras que temperaturas más elevadas dan menor cantidad de charcoal. En la Figura 14 se muestra la cantidad de charcoal producida de la pirólisis de partículas de madera de abedul y cómo disminuye con el aumento de la temperatura.

Efecto de la velocidad de calentamiento

Al igual que la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento es otro de los parámetros que tienen gran importancia en el rendimiento y la composición de los productos. Calentamientos rápidos a temperaturas moderadas (400-600 °C) produce mayores volátiles y por consiguiente más líquidos, mientras que calentamientos más lentos a esa temperatura generan más charcoal. Por si solo la velocidad de calentamiento no determina el rendimiento de los productos; ha de tenerse en cuenta el tiempo de residencia en el reactor. Durante calentamientos lentos, graduales extracciones de volátiles del reactor permite que se den reacciones secundarias entre las partículas de charcoal y los volátiles, formando charcoal secundario [49].

Los parámetros de operación de la pirólisis se han de ajustar para generar los productos finales deseados.

3.3.4. Tratamientos térmico-catalíticos de vapores

En el proceso de pirólisis, los vapores generados pueden condensar. En tal caso, se generará más cantidad de gas que de bio-oils, sin que la cantidad de fracción de charcoal se vea significativamente afectada. El gas que se obtiene es rico en H₂, CO, CO₂ y CH₄, junto con pequeñas cantidades de otros hidrocarburos (C₂-C₄), con diversas aplicaciones potenciales en la industria como combustible, reductor, fuente de hidrógeno y gas de síntesis [51], [57].

Con el objetivo de mejorar el proceso de pirólisis es necesario aumentar la producción de gas junto con la eliminación o reducción de los bio-oils generados, a fin de obtener gran cantidad de gas de alto valor añadido. Esto se puede conseguir bien llevando a cabo un craqueo térmico de los vapores generados en el proceso de pirólisis o realizando un proceso termo-catalítico.

Una reacción catalítica es aquella en la que se aumenta la velocidad de reacción química mediante la presencia de un catalizador. El catalizador es una sustancia capaz de favorecer o acelerar una reacción química sin intervenir directamente en ella; al final de la reacción el catalizador permanece inalterado.

En los procesos de conversión de la biomasa el catalizador más utilizado es el níquel [57]. El catalizador de Ni promueve el craqueo de los alquitranes o bio-oils en gran medida en condiciones apropiadas del proceso [58], [59]. Además, los catalizadores de base níquel mejoran la obtención de H₂ gas [60]. Este de catalizadores ha sido empleado en el presente trabajo para estudiar su efecto en el tratamiento de los vapores obtenidos en el proceso de pirólisis y ver cómo influye a diferentes temperaturas y rampas de calentamiento.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Descripción de la planta de pirólisis

Los ensayos de pirólisis de biomasa y tratamiento térmico y/ó catalítico de los vapores generados se han realizado en una planta piloto de tornillo sin fin con alimentación en continuo (auger). En la Figura 15 se muestra el esquema de la planta, dividida en sus principales secciones:

- Zona de alimentación
- Zona de reacción
- Zona de tratamiento de vapores
- Zona de líquidos y sólidos
- Zona de limpieza y medición de gases

La Tabla 2 recoge los componentes de los que consta la planta.

Tabla 2. Componente de la planta

Componentes de la planta			
1	Tolva de alimentación	10	Condensador inferior
2	Motor 1	11	Condensador superior
3	Tornillo 1 (dosificador)	12	Matraz de expansión
4	Cámara de expansión	13	Filtro de isopropanol
5	Motor 2	14	Filtro de partículas($\approx 100 \mu\text{m}$)
6	Tornillo 2 (impulsor)	15	Filtro de partículas($\approx 10 \mu\text{m}$)
7	Reactor (horno) de pirólisis	16	Filtro doble de carbón activado y gel de sílice
8	Tolva de charcoal	17	Caudalímetro
9	Reactor tratamiento de vapores	18	Micro GC

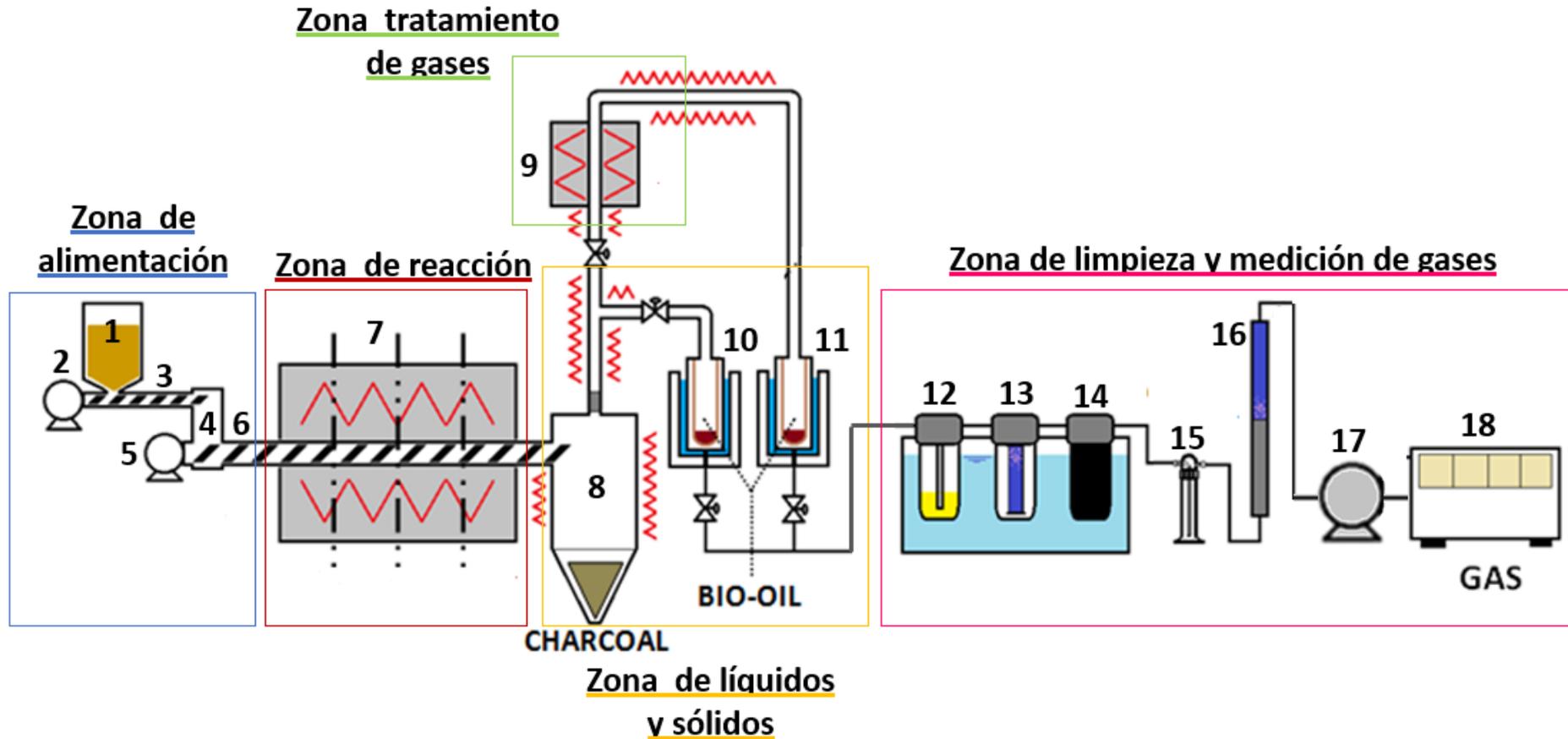


Figura 15. Esquema de la planta de pirólisis

La planta consta de dos reactores conectados en serie. En el primero de los reactores (7) se lleva a cabo la reacción de pirólisis, mientras que en el segundo (9) el tratamiento térmico/catalítico de los vapores generados en el primero. Además, la planta está equipada con controladores de presión y temperatura.

Zona de alimentación

La biomasa se introduce en la planta en la tolva de alimentación (1) de 3 L de capacidad, se inertiza con nitrógeno para evitar la entrada de aire y la posibilidad de que se pueda llegar a producir una combustión. La biomasa es impulsada mediante el motor 1 y arrastrada por el tornillo 1 o dosificador (3) hasta la cámara de expansión (4), donde cae por gravedad. La cámara de expansión (4) está refrigerada con agua para evitar posibles aglomeraciones de biomasa debido al posible calentamiento. Desde esta cámara la biomasa vuelve a ser impulsada por el motor 2 a través del tornillo 2 o impulsor (6) hasta la entrada al reactor de pirólisis.

Ajustando la potencia del motor 1 se puede controlar el caudal de alimentación de la biomasa; y ajustando la potencia del motor 2 el tiempo de reacción de la biomasa en el horno.

Zona de reacción

Esta zona de la planta consta de un reactor de tipo tubular y en él se lleva a cabo la reacción de pirólisis (7). El horno de pirólisis está dividido en 4 zonas con control de temperatura independiente, pudiendo alcanzarse temperaturas del orden de 900 °C. De esta manera, se puede variar la temperatura en cada zona y establecer diferentes rampas de calentamiento.

Zona de tratamiento de vapores

Los vapores obtenidos en el horno de pirólisis pasan a un segundo reactor tubular donde se lleva a cabo el tratamiento térmico de los mismos (9), para craquearlos térmica y/o catalíticamente y así evitar la formación de alquitranes o bio-oils y aumentar el rendimiento de los gases del proceso.

La temperatura del reactor de tratamiento de los vapores de pirólisis (9) en todos los ensayos se ha establecido en 800 °C, ya que a esta temperatura se favorece el craqueo de los vapores de pirólisis generados.

Zona de líquidos y sólidos

Por un lado, el charcoal formado se recoge en una tolva, donde cae por gravedad. Por otro lado, los vapores generados pasan por el segundo reactor donde son tratados térmicamente y/o catalíticamente a una temperatura de 800 °C, como se ha comentado con anterioridad. De esta manera se craquean, evitando la formación de alquitranes, para aumentar el rendimiento en gas.

Los vapores, tras abandonar el segundo reactor pasan por los condensadores (10 y 11), consistentes en cartuchos huecos cilíndricos de fibra de vidrio donde condensan los vapores condensables a líquidos; estos condensadores se encuentran refrigerados. El condensador superior (11) se encuentra refrigerado con una mezcla de etilenglicol y agua al 50% a unos -2 °C, mientras que el segundo (10), refrigerado con agua de red, donde los bio-oils quedan atrapados, tiene una temperatura superior de 0 °C.

Zona de limpieza y medición de gases

Finalmente, los gases pasan por una serie de filtros con el objetivo de impedir que partículas extrañas y/o sustancias líquidas abandonen la planta antes de pasar por el caudalímetro (17) y llegar al micro GC (18) y que dañen al equipo de medida. Primeramente, está dispuesto un tren de filtros compuesto de 3 borboteadores (12, 13, 14). El primero de ellos vacío (12) en el que condensara el agua generado en el proceso, un segundo borboteador con isopropanol (13) y por último un filtro de partículas de 100 µm (14). Una vez el gas sale por el tren de filtros pasa por un filtro de partículas de 10 µm (15). Por último, para por una columna doble de filtración de gel de sílice y carbón activo (16). Los gases son expulsados a la atmósfera mediante una chimenea colocada al final del recorrido.

En este último tramo de la planta el gas pasa por un caudalímetro para medir el caudal de gas antes de entrar en el micro GC, que permite que los gases sean analizados cualitativa y cuantitativamente.

Para llevar a cabo el control y seguimiento de los ensayos de pirólisis se dispone de 3 controladores TOHO, así como de 2 ordenadores, en los que se muestran los parámetros de la planta a través de varios programas. Para más información ver Anexo IV. Los programas que se utilizan son los siguientes:

- *Process@*: software que controla las variables de la planta. Estas variables se muestran gráficamente en tiempo real en uno de los ordenadores.

- *Wintherm Plus*: programa que controla el baño de refrigeración (mezcla de etilenglicol y agua al 50%).
- *490 GC*: programa que permite controlar el microcromatógrafo (micro GC), para analizar cualitativa y cuantitativamente los gases generados.

El programa Process@, el cual se encarga de controlar la planta, dispone de una caja de controladores exteriores (controladores TOHO) a los que llegan las señales de los controladores de temperatura y presión de la planta. Estos controlares remiten estas señales al ordenador. Disponen de displays para mostrar algunos de los principales valores y conocerlos de manera inmediata, ya que el programa los muestra con un leve retraso. Cabe destacar que éstos deben estar encendidos y operativos para que el programa funcione correctamente.



Figura 16. Caja de controladores TOHO de la planta

La planta dispone de dos controladores de presión, uno en la cámara de expansión y otro seguido de la tolva de carbón. Para controlar la temperatura se dispone de 18 termopares, repartidos por toda la planta.

En la Tabla 3, se recogen las funciones de los controladores TOHO, las cuales se pueden modificar manualmente. En la Figura 17 se ilustra cómo están repartidas dichas funciones en los mandos de los controladores TOHO.

Tabla 3. Funciones de los controladores TOHO

Características del panel frontal	
AL 1	Indicador de la salida de evento 1
AL 2	Indicador de la salida de evento 2
OUT 1	Indicador de la salida 1
OUT 2	Indicador de la salida 2
RDY	Se ilumina cuando funciona
COM	Se ilumina cuando funciona la comunicación
MODE	Desplazamiento dentro del menú
D 1	Se ilumina cuando funciona la entrada digital
FUNC	Tecla para programar distintas funciones
PV	Indica la situación de la variable
SV	Valor de la consigna
FLECHAS	Subir y bajar

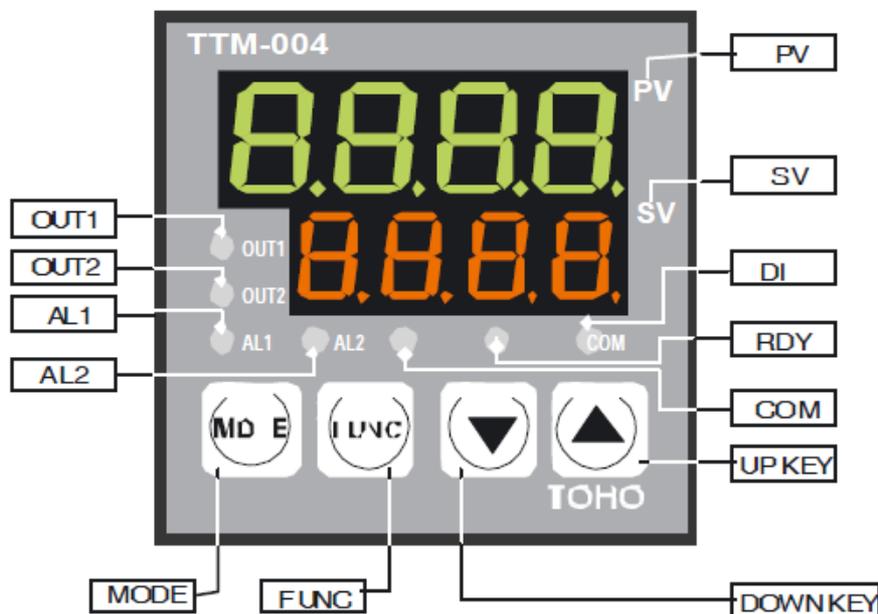


Figura 17. Mandos de los controladores TOHO

4.2. Etapas del estudio

En el siguiente diagrama de flujo se recoge las etapas que constituyen este estudio, el cual se procederá a explicar en el siguiente apartado.

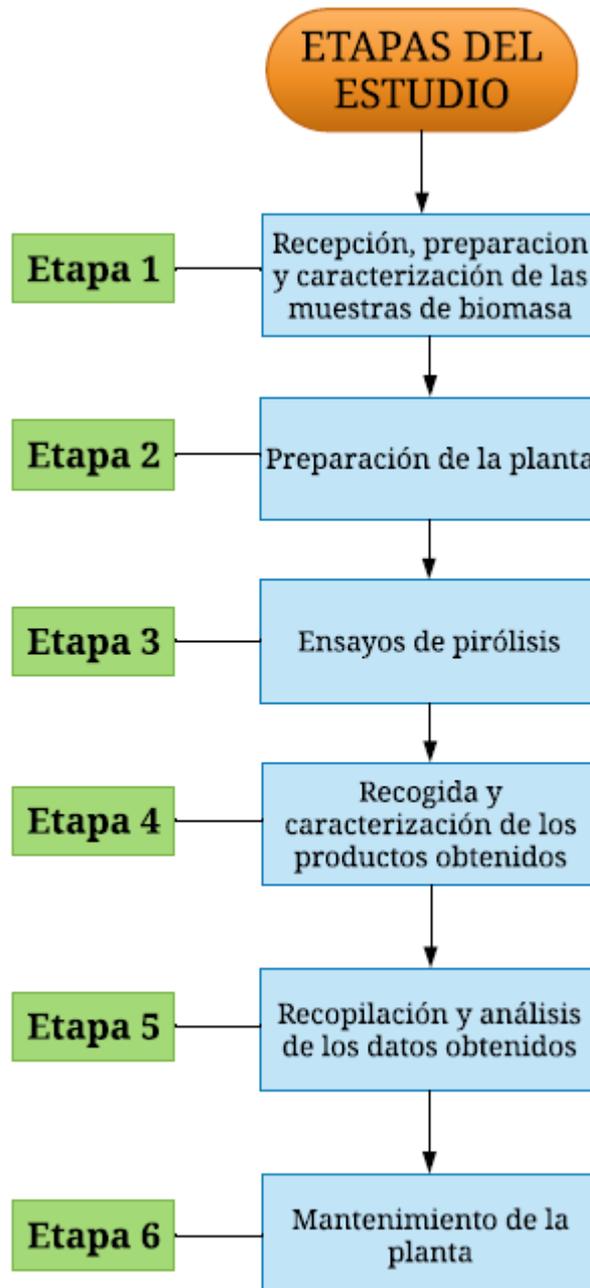


Figura 18. Esquema de las etapas del estudio

4.2.1. Recepción, preparación y caracterización de las muestras de biomasa

Recepción

La materia prima que se ha utilizado en el presente estudio es muestra de biomasa, consistente en residuo forestal de carácter lignocelulósico, proveniente de actividades de mantenimiento y limpieza forestal de la zona de Derio (Bizkaia) de la especie arbórea *pinus radiata*. Biotermiak, empresa situada en Munguia (Bizkaia), es suministradora de las muestras de biomasa requeridas, empresa que se dedica a la generación, distribución, venta y mantenimiento de unidades de generación de bioenergía. En la misma empresa se realizó un cribado y molienda preliminares, dando lugar a una fracción rechazo, que ha sido el material estudiado.

Preparación

Secado de la biomasa: una vez recogida la biomasa, se procede al secado de la misma. Para ello la biomasa se extiende en finas capas en una superficie del laboratorio durante unas 48 horas, con el objetivo de secarla y conseguir una humedad en equilibrio con el ambiente, para obtener una muestra lo más homogénea posible, además de reducir la posibilidad de aparición de hongos o microorganismos durante el periodo de almacenamiento de la citada biomasa.



Figura 19. Biomasa utilizada (entresaca de *pinus radiata*)

Tamizado de la biomasa: en los ensayos de pirólisis se utiliza una media de 400-450 gramos de biomasa. Para que la muestra sea lo más representativa posible, la biomasa se somete previamente a un tamizado manual, separándose en 3 fracciones: fina (<0,5 mm), media (0,5-2 mm) y gruesa (> 2 mm), siendo la fracción media la que se usa en los ensayos de pirólisis.

Almacenamiento: la fracción de biomasa a estudio se guarda en bidones cerrados debidamente etiquetados.

Caracterización de la muestra de biomasa

Antes que nada, es necesario saber las características más relevantes de la materia prima de la que se parte. Para ello, se han realizado los siguientes análisis:

- Análisis químico de constituyentes
- Análisis inmediato (termogravimétrico)
- Análisis elemental (CHN)
- Determinación del poder calorífico superior (PCS)

❖ Análisis químico de constituyentes

La determinación de los constituyentes de la muestra a estudio se ha realizado según las normas del National Renewable Energy Laboratory (NREL) basadas en la preparación y cuantificación de los principales constituyentes de la biomasa. La normativa aplicable a este análisis es la siguiente:

- Preparación de las muestras: norma NREL/TP-510-42620
- Determinación de contenido en extractivos: norma NREL/TP-510-42619
- Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina: norma NREL/TP-510-42618

Los análisis fueron realizados en el Centro de Energías Renovables (CENER) situado en Pamplona (Navarra).

❖ Análisis inmediato (termogravimétrico)

El análisis inmediato (humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo) se realiza mediante análisis termogravimétrico (TGA), utilizando una termobalanza en la que la muestra se somete a temperatura creciente, registrándose su pérdida de peso en función de la temperatura y del tiempo, normalmente en atmósfera inerte. De esta manera, se obtendrán los siguientes parámetros:

- Humedad: humedad higroscópica o adsorbida que contiene la muestra.
- Cenizas: residuo inorgánico no combustible que permanece tras la combustión. Las cenizas estarán contenidas en el charcoal obtenido tras el proceso de pirólisis.
- Material Volátil: componentes de la biomasa que se liberan al calentar la muestra a 900 °C debido a la descomposición térmica, en atmósfera inerte.
- Carbono fijo: por diferencia.

Este ensayo es indicativo de los rendimientos que se pueden obtener de los distintos productos que se generan en el proceso de pirólisis de la biomasa. Así, el porcentaje de volátiles obtenido da idea del porcentaje de líquidos más gases que se generará, mientras que con el contenido de carbono fijo y material inorgánico o mineral, se puede estimar el rendimiento en producto sólido (charcoal) que se obtendrá.

La normativa aplicable en estos ensayos es la siguiente:

- ASTM D3174-82 → cenizas
- ASTM D3175-82 → materia volátil
- ASTM d3173-85 → humedad

Para llevar a cabo los ensayos de termogravimetría se han analizado muestras de aproximadamente 1 g, por triplicado. Para ello, se ha utilizado el analizador automático LECO TGA-500, cuyas especificaciones vienen recogidas en la Tabla 4.

Tabla 4. Especificaciones del analizador termogravimétrico

Análisis Inmediato	
Analizador Termogravimétrico LECO TGA-500	
Tamaño muestra	1-5 g
Rango	0-100 %
Exactitud	± 0,5 %
Precisión	± 0,5 %
Resolución	± 0,05 % para 1 g de muestra

❖ Análisis elemental (CHN)

El análisis elemental es una técnica mediante la cual se puede obtener el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en muestras orgánicas e inorgánicas, tanto sólidas como líquidas, que no poseen ni calcio ni fósforo. En este trabajo, dado que las muestras a estudio son biomasa forestal y por tanto el contenido en azufre es infimo o nulo, se analizara solamente el contenido en C, H y N.

Esta técnica se basa en la volatilización de una muestra por combustión total en atmósfera de oxígeno puro, para lo cual se emplea la espectrofotometría de absorción infrarroja. La muestra,

una vez encapsulada en aluminio, se quema con oxígeno puro a una temperatura de 950 °C, produciéndose en la combustión CO₂, H₂O y NO_x. En el caso del NO_x éste se reduce a N₂, determinándose por diferencia de conductividad térmica en una celda que contiene un puente de Wheatstone. Los gases obtenidos de la combustión son analizados cuantitativamente mediante un detector de infrarrojos, donde cada uno absorbe a una determinada longitud de onda, tomándose como referencia el valor del oxígeno puro.

El ensayo se ha realizado con 0,1 g de muestra. El equipo utilizado ha sido el analizador automático Leco TruSpec CHNS, con detector de infrarrojos, que se ajusta a la norma ASTM D5373 de análisis elemental de combustibles. Los parámetros del equipo se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Especificaciones del analizador elemental

Analizador elemental			
Tamaño de partícula	1-10 mg		
Tiempo de análisis (CHN)	4 minutos		
Horno de combustión	De resistencia elemental		
	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno
Precisión	0,5% RDS (25 ppm)	1,0% RDS (100 ppm)	0,5% RDS (40 ppm)
Rango	0,02%-50% (50 ppm)	0,005%-50% (200 ppm)	0,008%-100% (80 ppm)
Temperatura de combustión	950-1350 °C		
Gases requeridos	Gas portador	Helio (99,99% pureza) a 2,41 bar	
	Gas combustión	Oxígeno (99,99% pureza) a 2,41 bar	
	Gas para el sistema neumático	Aire comprimido (libre de aire y aceite) a 2,76 bar	

❖ Poder calorífico superior (PCS)

El poder calorífico superior (PCS) de una muestra es la cantidad de calor liberada en su combustión, medido a 25°C, estando en estado líquido el agua que se libera. En un calorímetro automático, el calor liberado en la reacción de combustión de la muestra se transfiere al agua que rodea el cuerpo de la bomba de combustión, y en base al incremento de la temperatura de la misma, el equipo determina automáticamente el PCS.

El ensayo de PCS tanto de la biomasa inicial como del producto sólido o charcoal obtenido se ha realizado con un calorímetro automático LECO AC-500, que se ajusta a la norma ASTM D3286. Las especificaciones del calorímetro están recogidas en la Tabla 6.

En cada ensayo se utilizan aproximadamente 0,5 g de muestra que se depositan en un crisol, el cual se introduce en el cuerpo de la bomba. Ésta se llena con oxígeno puro hasta una presión de unos 4,5 bares para proceder a la combustión de la muestra. Todos los análisis se hacen por triplicado. Asimismo, al inicio de cada uso, es necesario que el equipo esté calibrado con gasóleo, para que vaya adquiriendo la temperatura deseada y las medidas posteriores sean representativas y fiables.

Tabla 6. Especificaciones del calorímetro automático

Poder calorífico superior		
Calorímetro automático		
Metodo	Isoperibol	
Tamaño de la muestra	1 g (0,6-1,4 g)	
Rango	6000 a 15000 BTU/lb para 1 g de muestra	
Precisión	< 0,05 % RSD (1 g de ácido benzoico)	
Resolución	1,0 BTU/lb = 0,001 MJ/kg	
Tiempo de análisis	Modo precisión	8 minutos
	Modo predictivo	4,5-7,5 minutos
Temperatura	Resolución de las medidas	0,00025°C
	Temperatura ambiente	13-23°C
Gas requerido	Oxígeno (99,99% pureza) a una presión máxima de 31 bar	
Agua requerida	16 L de agua destilada	

4.2.2. Preparación de la planta

Calibración de la planta

Antes de llevar a cabo cualquier ensayo, es imprescindible hacer la calibración de la planta. Este paso previo a llevar a cabo los ensayos es importante, ya que es necesario conocer el caudal de biomasa y su tiempo de reacción. La calibración implica adecuar el avance de los tornillos sin fin, 1 (dosificador) y 2 (impulsor). Estos tornillos tienen como función desplazar la biomasa desde la tolva de alimentación hasta el fin del reactor (horno) de pirólisis. Ambos tornillos giran usando dos motores idénticos, pero los tornillos tienen distintos tamaños y requieren distintas velocidades, por lo que tienen diferentes reductoras.

Tornillo dosificador:

El tornillo dosificador se mueve debido al motor, 1 mientras que el tornillo impulsor lo hace gracias al motor 2. La potencia de los motores se puede regular entre el 0 y el 100%. El tornillo dosificador tiene la función de transportar la biomasa desde la tolva de alimentación hasta la cámara de expansión, mientras que el tornillo impulsor impulsa la biomasa hacia el horno.

El caudal se ha determinado pesando la cantidad de biomasa cada 3 minutos durante un tiempo de 1 hora. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 20, donde se observa como aumenta el caudal de la biomasa que pasa a través del tornillo a medida que la potencia del motor se incrementa.

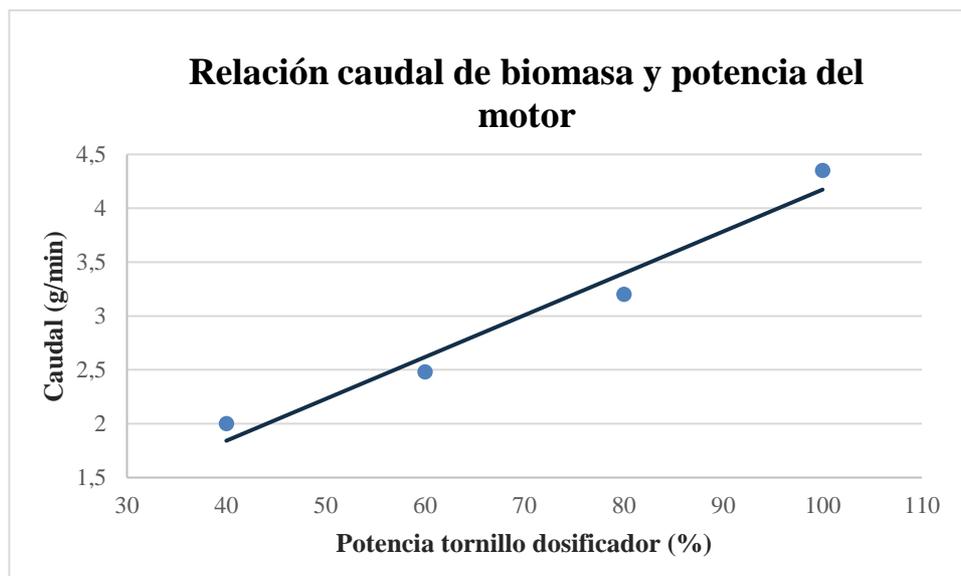


Figura 20. Caudal de la biomasa en función de la potencia del motor 1 (tornillo dosificador)

Tornillo impulsor:

El tornillo impulsor determina el tiempo que la biomasa se encuentra dentro del horno. La calibración del tornillo 2 se lleva a cabo una vez llena la cámara de expansión con biomasa, poniendo en funcionamiento el motor 2. Con la ayuda de un cronómetro se mide el tiempo que tarda el tornillo en llevar la biomasa desde la cámara de expansión hasta que cae a la tolva de charcoal. Las potencias estudiadas han sido 40, 60 y 80%. Los resultados obtenidos están recogidos en la Figura 21.

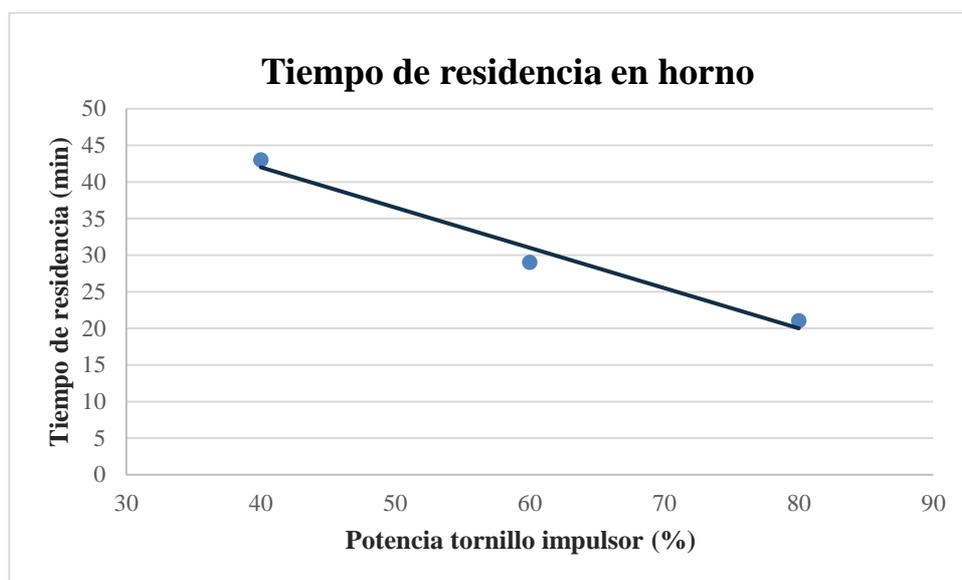


Figura 21. Caudal de la biomasa en función de la potencia del motor 2 (tornillo impulsor)

Estas tablas o figuras donde se relaciona la potencia de los motores con el caudal y con el tiempo de residencia respectivamente son muy útiles para extrapolar fácilmente los valores a otras potencias no estudiadas.

En función de los datos registrados, las potencias óptimas para la biomasa estudiada son, del motor 1 el 40% y del motor 2 del 60%. Así, los valores de los parámetros de operación de los ensayos serán los siguientes:

- Caudal de biomasa: este parámetro viene determinado por la potencia del motor 1 (tornillo dosificador), a través de su velocidad de giro. La potencia de este motor se ha establecido en un 40%, debido a que experimentalmente es la más adecuada para llevar a cabo el ensayo de pirólisis de muestras de pino radiata, por lo que el caudal de biomasa se estima que sea del orden de 2g/min.

- Tiempo de reacción: el motor 2 (tornillo impulsor) es quien establece el tiempo de reacción de la biomasa dentro del horno de pirólisis. En este caso se ha establecido un valor del 60%, correspondiendo con un tiempo de reacción del orden de 30 minutos. El tiempo total de ensayo está en torno a 4 horas, entendido como tal el tiempo transcurrido desde la puesta en marcha de la planta hasta que la biomasa esté pirolizada.
- Perfil de temperaturas del horno de pirólisis: como se ha comentado con anterioridad, el horno de pirólisis está dividido en 4 zonas independientes, tal y como se muestra en la Figura 22, por lo que en el ensayo de pirólisis está la posibilidad de crear rampas o perfiles de calentamiento del horno. En este trabajo se han estudiado varias rampas de calentamiento las cuales se detallan más adelante.

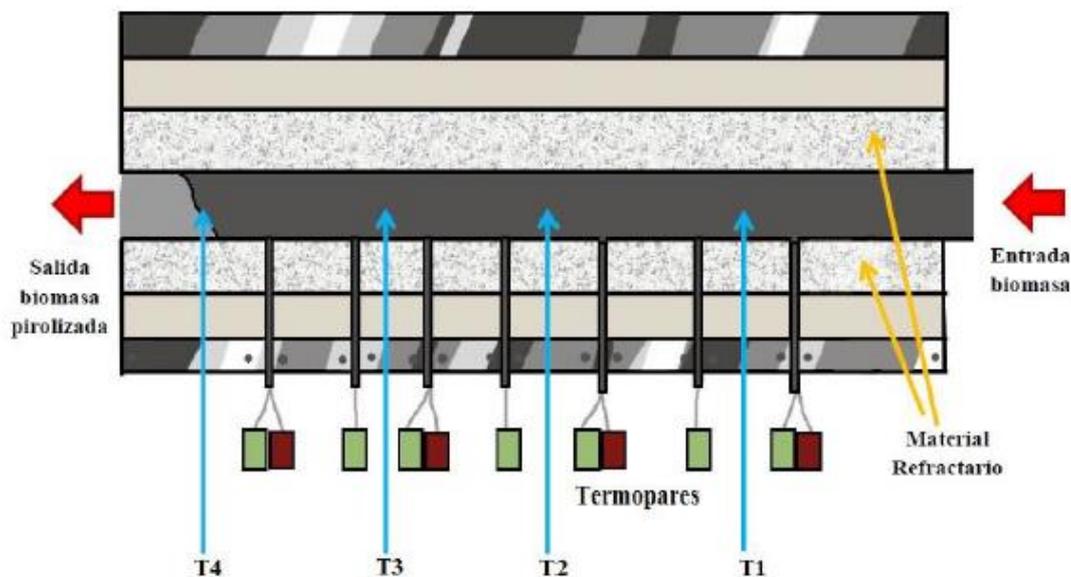


Figura 22. Esquema de las partes del horno de pirólisis

4.2.3. Ensayos de pirólisis

Estados del ensayo de pirólisis

A la hora de llevar a cabo el ensayo de pirólisis se ha tenido en cuenta que el calentamiento del horno no es instantáneo. Se ha estimado que se tarda aproximadamente 1 hora en alcanzar la temperatura deseada y que ésta se mantenga constante. Por ello, al principio del ensayo de pirólisis es necesaria una etapa previa al ensayo en sí denominada “estado transitorio” para la estabilización de la temperatura del horno. Este “estado transitorio” tiene una duración aproximada de unos 30-40 min.

Una vez la temperatura del horno es la deseada se realiza un cambio de válvulas y los vapores generados pasan por al “estado estacionario” el cual tiene una duración de 2 hora y media. Tras el “estado estacionario” se pasa a la etapa final en la cual se deja enfriar la planta para la posterior recogida de los productos.

Temperaturas del ensayo de pirólisis

Como ya se ha comentado con anterioridad, el horno consta de 4 resistencias. En este trabajo se han realizado dos tipos de tratamientos en cuanto a temperatura del horno se refiere. Por un lado, tratamientos isotérmicos, en los cuales la temperatura del horno es igual en todas las zonas y por otro lado tratamientos térmicos con distintas rampas de calentamiento. Así se han llevado a cabo ensayos variando la temperatura final: 500 °C, 700 °C y 900 °C, utilizando dos rampas de calentamiento para cada una de las temperaturas (300-500-500-500 °C y 500-500-500-500 °C, 300-500-700-700 °C y 700-700-700-700 °C, 300-500-700-900 °C y 900-900-900-900 °C).

Temperatura del reactor de vapores

La temperatura del reactor de tratamiento de los vapores de pirólisis en todos los ensayos se ha establecido en 800 °C; con esta temperatura se favorece el craqueo de los vapores de pirólisis generados.

Tratamiento de los vapores

Como ya se ha comentado anteriormente, en el proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones, de las que la fase gaseosa es la que se quiere fomentar en este estudio. Para ello, los líquidos, condensables y no condensables, que se obtienen, se tratan térmica y/catalíticamente para obtener una fracción gaseosa en mayor cantidad y/o de mayor interés industrial.

❖ Tratamiento térmico

Los vapores generados se tratan térmicamente a una temperatura de 800 °C. Este tratamiento básico se tomará como referencia para los ensayos en los que se lleve a cabo el tratamiento termocatalítico, ya que se podrá comprobar de forma concisa el efecto de los catalizadores en el proceso.

❖ Tratamiento termocatalítico

Con objetivo de mejorar y fomentar las reacciones de craqueo de los vapores del estado estacionario para aumentar el rendimiento a gas, se ha utilizado un catalizador de níquel de la casa Katalco (Johnson Matthey Catalysts) con una cantidad de este metal de 39-44% en peso, Tabla 7, catalizador habitual en los procesos de steam reforming.

Tabla 7. Características del catalizador CRG-LHR

Catalizador CRG-LHR	
Diametro (mm)	3,4
Longitud (mm)	3,6
Densidad (kg/m ³)	1450
Composición (% en peso)	39-44% Ni 4,7% SiO ₂ 1,7% Cr ₂ O ₃
Soporte	CaO/Al ₂ O ₃

El catalizador se ha recibido en su forma comercial, es decir, en piezas de las dimensiones indicadas en la Tabla 7. Para los ensayos se han empleado tamaños de partícula de entre 0,45 y 0,5 mm, por lo que ha sido necesario reducir su tamaño y tamizar para obtener la fracción de tamaño de interés.

Se han introducido cantidades de 2,5 g de catalizador en el reactor tubular de tratamiento de vapores, empleando como soporte carburo de silicio comercial grueso mezclado con carburo de silicio de grano fino, sujetado por una malla metálica y lana de vidrio a modo de lecho. El carburo de silicio es conocido por su alta conductividad térmica, estabilidad mecánica e inactividad, lo que lo hace idóneo como soporte para temperaturas elevadas; además ayuda a evitar el sobrecalentamiento de los metales y la sinterización de compuestos activos.



Figura 23. Catalizador CRG-LHR en su forma comercial

El catalizador se ha activado durante al menos 4 horas antes de cada ensayo con una corriente de hidrógeno puro a 800 °C para que éste funcione de forma óptima. La temperatura se ha limitado a 800 °C, debido a que la alúmina que contienen los catalizadores es α -alúmina, que se transforma en γ -alúmina a 900 °C, lo que cambiaría las propiedades del catalizador empleado, perjudicando el tratamiento de vapores. Para activar el catalizador éste se deposita en el interior del reactor de tratamiento de vapores, aislándose posteriormente la zona estacionaria, con las válvulas, del resto de la planta y habilitando una entrada y una salida para el hidrógeno.

En la Tabla 8 se recoge un resumen de los diferentes ensayos que se han realizado teniendo en cuenta la temperatura del horno de pirólisis y del tratamientostnos de los vapores.

Tabla 8. Resumen de los ensayos de pirólisis realizados

	Zona 1 (T ₁)	Zona 2 (T ₂)	Zona 3 (T ₃)	Zona 4 (T ₄)	Zona 5 (T ₅)
Ensayo isotérmo	300 °C	300 °C	300 °C	300 °C	800 °C
	500 °C	500 °C	500 °C	500 °C	800 °C
	700 °C	700 °C	700 °C	700 °C	800 °C
	900 °C	900 °C	900 °C	900 °C	800 °C
Ensayo térmico (Rampa de calentamiento)	300 °C	500 °C	500 °C	500 °C	800 °C
	300 °C	500 °C	700 °C	700 °C	800 °C
	300 °C	500 °C	700 °C	900 °C	800 °C
Ensayo termocatalítico (Catalizador CRG-LHR)	300 °C	500 °C	700 °C	700 °C	800 °C

* T₅: Temperatura de la zona de tratamiento de vapores

4.2.4. Recogida y caracterización de los productos obtenidos

Al terminar el ensayo y tras dejar el tiempo permitente para que se enfríe la planta, se procede a la recogida de los productos obtenidos. A continuación, se detalla el procedimiento seguido para la recogida y la metodología, así como los equipos empleados en la caracterización de los productos (sólidos, líquidos y gases) resultantes del proceso de pirólisis.

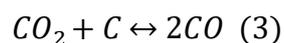
Recogida y caracterización de los sólidos

El producto sólido denominado charcoal se obtiene en la tolva de charcoal. Una vez vaciada la tolva se pesa el charcoal obtenido, para así poder calcular el rendimiento que se ha obtenido en producto sólido.

La caracterización del charcoal sigue la misma metodología que la muestra inicial de biomasa, a excepción de la distribución de tamaño y el análisis de constituyentes. Por lo que los métodos y equipos utilizados son los mismos descritos en el Apartado 4.2.1. Recepción, preparación y caracterización de las muestras de biomasa.

No obstante, se analiza un parámetro que no se lleva a cabo en la muestra inicial y que se denomina reactividad de CO₂, que resulta de gran importancia para la aplicación del charcoal como coque metalúrgico.

La reactividad tiene como fundamento la ecuación de Boudouard, (3), reacción típica en los altos hornos [32].



Dicho parámetro se determina en un ensayo de reactividad, en el que se mide la pérdida de peso del charcoal en diferentes condiciones (temperatura y tiempo de reacción) en atmósfera de CO₂. Lo ideal es una reactividad media-baja, para evitar la rápida desaparición del coque por su gasificación y transformación en CO.

Recogida y caracterización de los líquidos

En los condensadores inferior (10) y superior (11) se depositan los líquidos o bio-oils producidos en la pirólisis. En el condensador inferior se recogen los líquidos correspondientes al “estado transitorio” que son desechados. En el condensador superior quedan retenidos los productos líquidos del “estado estacionario”, los cuales son cuantificados y caracterizados.

Los líquidos son una mezcla de fracción acuosa y alquitrantes compuestos por una variedad de componentes orgánicos. Dado la complejidad de estos alquitrantes, y puesto que no es el objetivo de este trabajo, no se ha procedido a llevar a cabo una identificación minuciosa de éstos, sino a indicar la identidad más probable de la mayoría para saber su naturaleza aproximada.

El equipo utilizado ha sido un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector de masas Agilent 5973N, cuyas especificaciones técnicas se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Especificaciones técnicas del cromatógrafo con detector de masas

Cromatógrafo Agilent 6890		
Inyección de la muestra	Diluida 1/10 en tetrahidrofurano	
	Mediante inyector Agilent 7683	
Temperatura del inyector	240 °C	
Gas portador	He (99,99% de pureza)	
Columna	Capilar DB-FFAP (58m x 0,032 mm x 0,25µm)	
Programa de temperatura	Inicial	40 °C durante 5 minutos
	Rampa 1	<ul style="list-style-type: none"> • Vel= 8 °C/min • T = 150°C • Tiempo = 5 minutos
	Rampa 2	<ul style="list-style-type: none"> • Vel=8 °C/min • T = 240 °C • Tiempo = 4 minutos
Detector de masas	Agilent 5973N	
Modo de operación del detector	Modo Scan	
Intervalo de masas	50-550 u.m.a.	

El cromatógrafo analiza los productos que se volatilizan y/o descomponen a 300 °C. En este equipo y mediante los cromatogramas obtenidos, donde se presentan los picos de los compuestos, se identifican los compuestos más probables de los líquidos, teniendo en cuenta la biblioteca de la que dispone el equipo.

Recogida y caracterización de los gases

En el caso de los gases que se generan en el proceso de pirólisis, se cuantifican y analizan en ambos estados (transitorio y estacionario). Sin embargo, en la etapa del transitorio (estabilización del proceso), como se ha comentado con anterioridad, los gases no son tratados.

La caracterización y cuantificación de los gases producidos en los ensayos de pirólisis se llevan a cabo *in situ* mediante el microcromatógrafo de gases (microGC) Agilent 490. Este equipo está equipado con dos detectores independientes, uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID). Las especificaciones del microGC se recogen en la Tabla 10.

Tabla X. Especificaciones del Microcromatógrafo Agilent 490 con detectores independientes TCD y FID.

Tabla 10. Especificaciones del Microcromatógrafo Agilent 490 con detectores independientes TCD y FID.

Micro - Cromatografo de gases Agilent 490		
Inyección de la muestra	Tal y como sale del proceso	
	Mediante inyector Agilent 7683	
Temperatura del inyector	80 °C	
Gas portador	Ar (99,995 % de pureza)	
Columna 1	Temperatura de columna	100 °C
	Presión de columna	69 kPa
Columna 2	Temperatura de columna	60°C
	Presión de columna	48 kPa
Tiempo de inyección	40 ms	
Tiempo de análisis	255 s	
Detectores	FID y TCD	

Debido a la composición de los gases de pirólisis, constituidos por H₂, CO, CO₂ e hidrocarburos gaseosos C₁ a C₄, es preciso hacer pasar la muestra por dos detectores; el detector TCD analiza el H₂, CO y CO₂ mientras que los hidrocarburos son más sensibles al detector FID.

Como paso previo al análisis, es necesario realizar la calibración del micro GC a partir de una mezcla patrón de concentración conocida y que se asimila a los gases obtenidos en la pirólisis:

Tabla 11. Composición de la mezcla patrón (% en volumen)

Componente	Concentración solicitada (%)	Incertidumbre relativa (%)
CO ₂	15	2
CO	25	2
CH ₄	10	2
C ₂ H ₆	2	2
C ₂ H ₄	2	2
N ₂	2	2
H ₂	44	2

Las rectas de calibración para cada compuesto se obtienen inyectando en el micro GC diferentes volúmenes de gases de la mezcla patrón. Se consigue un punto de recta de calibración (cantidad de cada compuesto) por cada volumen adicionado. Los puntos obtenidos se sitúan alrededor de los valores que se suelen lograr con los gases de pirólisis, para evitar que estos valores se salgan del rango de calibración.

Una vez llevada a cabo la calibración del equipo, a partir del área que proporciona el micro GC y del volumen de gas inyectado en el mismo, se logra de forma inmediata la concentración de cada compuesto gaseoso del proceso de pirólisis.

4.2.5. Recopilación de datos

Los resultados, los datos obtenidos durante los ensayos y los análisis de los productos generados en los diversos ensayos de pirólisis se recogen en un documento en formato *Microsoft Excel*, donde resulta más sencillo su posterior comparación y visualización. El esquema del documento se puede consultar en el Anexo III: Hoja de datos.

Los datos que se recogen corresponden a:

- Rendimientos en sólidos, gases y líquidos. Calculados después del ensayo.
- Composición y análisis de los productos obtenidos en el ensayo.
- Composición del gas obtenido mediante el micro GC.
- Parámetros del ensayo en función del tiempo. Obtenidos del software.

- Otros datos: fecha del ensayo, tipo de tratamiento térmico o catalítico, potencias de los motores, incidencias...etc.

Seguimiento de los datos registrados

Durante el ensayo los datos de los parámetros actualizados de presión, temperatura y caudal se van mostrando en pantalla, así como en una gráfica. Por otro lado, los resultados de la composición de los gases obtenidos por el microGC se muestran cada 5 minutos.

- Potencia de los motores: este parámetro se selecciona al principio del ensayo después de haber realizado una correcta calibración, tras comprobar que no hay problemas y que el equipo funciona correctamente. Las potencias se mantienen constantes durante todo el ensayo.
- Presión: la presión de la planta se controla mediante manómetros. La presión está tarada en 500 milibares y en el caso de superarse este valor los manómetros se abrirían eliminando la sobrepresión que se haya podido generar.
- Temperatura: se mide a través de termopares que están repartidos a lo largo de toda la planta (horno, mantas calefactoras, válvulas de la zona de los condensadores, tolva de charcoal...)
- Caudal: el caudal de los gases generados se mide con el caudalímetro, dispuesto a la salida del tren de filtros de los gases, justo antes del micro GC.
- Composición de los gases de salida: los gases entran en el microGC, donde se analiza su composición cada cierto tiempo; los datos obtenidos se guardan en formato PDF.

4.2.6. Mantenimiento de la planta

El mantenimiento de la planta es de vital importancia para el buen funcionamiento de la misma. En esta etapa se procede a la limpieza de la planta para conservarla en óptimas condiciones para realizar el siguiente ensayo; de esta manera, se previenen problemas que puedan surgir como atascos, fugas, tapones, etc., que tendrían como consecuencia la parada del ensayo o daños que puedan sufrir los materiales.

Tornillo 1

El tornillo 1 está dispuesto justo detrás de la tolva de alimentación. En el supuesto de que la tolva se encuentre mal aislada y tenga fugas, se puede producir el retroceso de los gases

generados en la pirólisis, lo que puede generar grandes problemas debido a la condensación de los mismos y la aparición de gomas.

Para prevenir esto es necesario que el tornillo esté debidamente calibrado, ya que, si la potencia del motor 1 es mayor que la del motor del tornillo 2, habría riesgo de saturar la cámara de expansión.

Cámara de expansión

La biomasa es impulsada por el tornillo 1 desde la tolva de alimentación hasta la cámara de expansión. En la cámara la biomasa se acumula hasta que el tornillo 2 la arrastra al horno de pirólisis. Si la zona entre la cámara de expansión y el horno no están bien refrigeradas con agua de la red, existe riesgo de retroceso de los gases y acumulación de bio-oils que irían al tornillo 2 y originarían problemas.

Por ello, hay que llevar a cabo la limpieza de la cámara de expansión cada vez que se finalice el ensayo, ya que siempre se acumula biomasa que no ha pasado al tornillo 2, además, de la posibilidad de que se acumulen bio-oils, que hayan podido formarse a causa de retroceso de los gases y condensarse, aun habiendo una correcta refrigeración

La limpieza se realiza de manera manual. Se llevará a cabo una vez la planta este a una temperatura en la cual no haya riesgo de quemarse, y se encenderá el sistema de extracción de gases ya que los gases calientes pueden quedarse acumulados en la instalación.

Tornillo 2

El tornillo 2 es el tornillo impulsor, el cual traslada la biomasa a lo largo del horno o reactor de pirólisis. En este proceso se puede acumular biomasa en el tornillo sin fin, por lo que es necesario realizar cada cierto tiempo una limpieza.

Tuberías de los condensadores

La planta de pirólisis consta de tuberías que conectan con los dos condensadores (superior e inferior). Dado que debido al paso de los gases se acumula charcoal y bio-oils, es preciso limpiar estos conductos cada vez que se acaba un ensayo para que las condiciones sean las óptimas para el siguiente ensayo. La limpieza de estas tuberías es sencilla ya que no es necesario desmontar la planta. Solo se requiere quitar los condensadores y limpiar el sistema de tuberías con tetrahidrofurano (THF).

Válvulas

Las válvulas son zonas en las que también se acumulan bio-oils, lo que se intenta evitar elevando su temperatura, con resistencias, mantas calefactoras... Para asegurarse del correcto funcionamiento y estado de estos elementos es preciso realizar comprobaciones periódicamente. En el caso de que el fallo de las válvulas no se detectara a tiempo, se puede producir la obstrucción de las mismas, por lo que habría que proceder a sacarlas de la instalación; dependiendo de cuál de las válvulas se vea afectada, la operación de retirada puede ser más o menos difícil, ya que podría darse el caso de tener que desmontar gran parte de la planta. A continuación, se muestran las opciones para el mantenimiento de las válvulas:

- Opción 1: limpiar siempre una vez finalizado el ensayo la planta con tetrahidrofurano (THF), aplicándolo en el interior de las válvulas y manteniendo el disolvente dentro unos instantes.
- Opción 2: incrementar la temperatura en las válvulas para evitar la condensación de los bio-oils y alquitranes. Para ello, se colocan resistencias controladas a través de termopares.

Caudalímetro

Para el buen funcionamiento de este equipo es necesario que el nivel de agua sea óptimo. Esto se comprueba abriendo la válvula y comprobando que el agua ascienda hasta la parte superior, pero sin llegar a derramarse. En el caso de que haya un exceso de agua hay que eliminar el sobrante, mientras que si hay menos del necesario se debe rellenar. Esta operación hay que llevarla a cabo periódicamente, ya que un mal funcionamiento del caudalímetro tiene como consecuencia una toma falta de datos.

Mantenimiento del micro GC

Por lo general, el micro GC no precisa mantenimiento, pero ha de estar siempre encendido para mantener el calibrado. Asimismo, es un equipo muy sensible, ya que los conductos son muy finos y los gases de pirólisis suelen contener partículas del proceso de pirólisis y pueden generar la obstrucción de éstos. Por ello, para que esto no suceda, antes de la entrada del micro GC se dispone de varios filtros, tal y como se recoge en la descripción de la planta, para eliminar cualquier sustancia que pueda dañar el equipo.

Válvula de salida de los gases

A la salida de los gases de la planta de pirólisis, zona de los 2 condensadores donde se almacenan los líquidos, bio-oils o alquitranes, está situada una válvula. Esta es recomendable limpiarla periódicamente.

Tubo reactor

En el caso de llevar a cabo ensayos catalíticos, es necesario limpiar el tubo reactor cada cierto número de ensayos. Esto se debe a que como la biomasa pirolizada es de origen carbonoso, por lo que en las paredes del reactor y en el propio catalizador se depositará coque. El catalizar no es preciso regenerarlo, ya que en cada ensayo se utiliza catalizador nuevo, mientras que el tubo del reactor debe ser limpiado.

El tubo se extrae y mediante una varilla metálica fina con mucho cuidado se procede a “rascar” el coque o los bio-oils que han podido quedarse adheridos en las paredes interiores del tubo. Además, para facilitar la limpieza se le hace pasar disolvente THF.

5. RESULTADOS

En este apartado se recogen los resultados obtenidos en los ensayos de pirólisis llevados a cabo con muestras de biomasa residual (*pinus radiata*) en una planta de tornillo de funcionamiento en continuo (auger). Se discute la influencia de la temperatura de pirólisis, de la velocidad de calentamiento y de un catalizador de níquel en los rendimientos obtenidos de las fracciones de los productos, así como en las cualidades de las mismas. Para ello se han estudiado diferentes temperaturas de pirólisis o finales con velocidad de calentamiento progresiva (300, 500, 500 y 500 °C; 300, 500, 700, 700 °C y 300, 500, 700 y 900 °C) y con calentamiento instantáneo (500, 500, 500 y 500 °C; 700, 700, 700 y 700 °C; 900, 900, 900 y 900 °C); también se incluyen los rendimientos y composiciones de las diferentes fracciones producidas al tratar térmica y catalíticamente con un catalizador de níquel (GRG-LHR) los vapores de pirólisis generados al perfil de temperaturas 300, 500, 700, 700 °C.

5.1. Muestra inicial

A continuación, se presentan los resultados tanto físicos como químicos referentes a la muestra inicial de biomasa residual (*pinus radiata*) proporcionada por la empresa Biotermiak.

Tabla 12. Distribución granulométrica de la muestra inicial (tal y como es recibida) (% peso)

Tamaño (mm)	% peso
>2	46,30
2,0 > x > 1,5	17,46
1,5 > x > 1,0	20,06
1,0 > x > 0,5	11,14
< 0,5	5,04
Fracción usada	48,66

Como queda recogido en la Tabla 12, de la muestra de biomasa, un 48,66% corresponde a un tamaño de partícula comprendido entre 0,5 y 2 mm. Por tratarse de un porcentaje considerable, esta fracción se considera representativa de la muestra y es la usada para los ensayos de pirólisis.

Los resultados de los análisis de la composición de la biomasa usada se presentan en la Tabla 13. El análisis inmediato y la determinación del poder calorífico superior (PCS) de la muestra

de biomasa se han llevado a cabo tal y como fue recibida, mientras que el análisis elemental se ha realizado en base seca y libre de cenizas y el análisis de constituyentes en base seca. Los análisis se realizaron según la metodología explicada en el Apartado 4.2.1. Recepción, preparación y caracterización de las muestras de biomasa.

Tabla 13. Análisis inmediato (% peso), elemental (% peso), PCS (MJ/kg) y de constituyentes (% peso) de la muestra inicial

Análisis inmediato (ar)		Análisis elemental (daf)		Análisis de constituyentes (db)	
Humedad	11,2	C	54,3	Extractivos	12,7
Volátiles	72,6	H	7,3	Celulosa	32,6
Cenizas	0,6	N	0,03	Hemicelulosa	12,6
Carbono fijo*	15,6	Otros*	38,37	Lignina	40,0
PCS (MJ/kg) (ar)	18,4			Cenizas	0,8
				Otros*	1,3

- ar: tal y como es recibida
 - daf: base seca y libre de cenizas
 - c: base seca
- * determinado por diferencia

En cuanto a los resultados del análisis inmediato, se puede hacer una estimación de los rendimientos del ensayo de pirólisis que se podrían obtener. Por ello, el rendimiento de los vapores obtenidos (en total 83,8%), que más tarde darán lugar a las fracciones líquida y gaseosa, se podría obtener de la cantidad de humedad y volátiles, mientras que el rendimiento en sólido (charcoal) debería derivar del % en peso de cenizas y carbono fijo (en total 16,2%).

Atendiendo al análisis elemental, el carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno (que conforman prácticamente la totalidad de la fracción “otros”), son los componentes principales. Estos valores tienen su lógica, ya que la madera (en este caso, residuos de pino) es un material orgánico compuesto en su mayoría por celulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n, hemicelulosa (conjunto de polisacáridos) y lignina (polímero natural). De hecho, si se toma como oxígeno la cantidad correspondiente a “otros”, la fórmula empírica de la muestra de *pinus radiata* sería $(C_6H_9O_3)$ _n, que se asemeja mucho a la de la celulosa, constituyente mayoritario de la madera.

Por último, el valor del PCS de la muestra en base seca es de 18,4 MJ/kg, valor relativamente moderado y típico de la biomasa fresca, debido a su alto contenido en oxígeno y humedad.

5.2. Ensayos de pirólisis

Tal y como se ha explicado en el Apartado 4.2.3 Ensayos de pirólisis, se han realizado 3 tipos de ensayos en cuanto a temperatura del horno, velocidad de calentamiento y uso de catalizador para el tratamiento de los vapores, manteniendo la temperatura de tratamiento de los vapores generados constante a 800 °C:

- Ensayos térmicos
- Ensayos isotermos
- Ensayos termocatalíticos CRG-LHR

Para asegurarse de la fiabilidad y repetividad de los resultados se han realizado al menos dos ensayos equivalentes que no difieren en más de 4 puntos en todos los parámetros estudiados.

Los rendimientos de la fracción líquida y la sólida se han calculado teniendo en cuenta el peso de charcoal recogido en la tolva de charcoal y el peso de bio-oils atrapados y retenidos en los filtros de los condensadores. Para realizar los cálculos de estos rendimientos se ha utilizado la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Peso de la fracción (g)}}{\text{Biomasa inicial (g)} - \text{Biomasa no pirolizada (g)}} \cdot 100$$

El rendimiento en gases se ha determinado por diferencia a 100.

5.3. Variación de la temperatura (Ensayos térmicos)

A continuación, se discute la influencia de la temperatura en los rendimientos y composición de los productos de pirólisis obtenidos variando la temperatura final del horno de pirólisis.

En la Figura 24 se recogen los rendimientos globales (%peso) de los productos obtenidos (charcoal, líquido y fracción gaseosa) en los ensayos de pirólisis para los ensayos térmicos:

- PR 30505050
- PR 30507070
- PR 30507090

El rendimiento en sólido o charcoal oscila entre 22,5 y 32,8%, disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. La fracción líquida está comprendida entre 20,9 y 40,8% y, al igual

que ocurre con el sólido, a medida que se incrementa la temperatura, su porcentaje disminuye. Por el contrario, la fracción gaseosa que oscila entre 26,4 y 56,6% aumenta con la temperatura. El aumento de la fracción gaseosa y la disminución tanto de los líquidos como del charco al a medida que se eleva la temperatura se debe a que este parámetro promueve el craqueo o ruptura de las cadenas poliméricas, obteniéndose moléculas de menor peso molecular para dar lugar a un mayor contenido en gases.

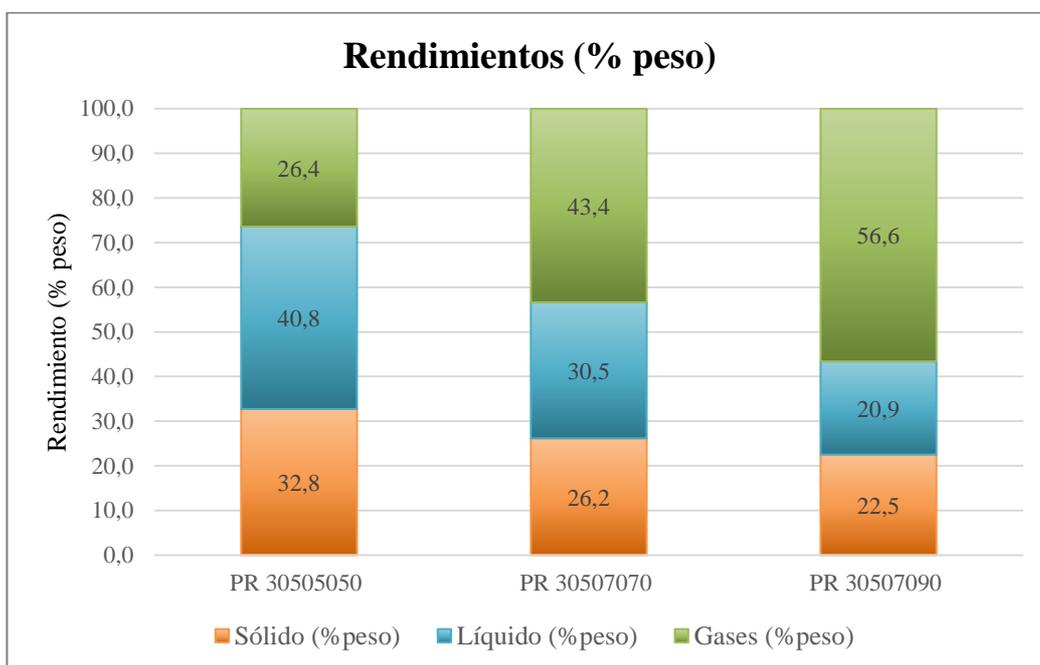


Figura 24. Rendimientos (% peso) de los productos obtenidos en función de la temperatura

La disminución del sólido o charco al en los productos al aumentar la temperatura se puede justificar por dos razones: 1) un proceso de carbonización más agresivo y severo que desplaza la materia volátil de los sólidos; y 2) reacciones secundarias que se producen entre el sólido y los gases en fase vapor, generados por reacciones de craqueo térmico en la fase vapor, en las que el propio charco al puede actuar como catalizador, fomentando el craqueo de los compuestos orgánicos más pesados que componen los líquidos (bio-oils), convirtiéndolos en gas, que a su vez reacciona con el sólido o charco al.

En el caso de los líquidos, esta fracción se ve reducida con el aumento en la temperatura del proceso, ya que a mayores temperaturas se da un mayor craqueo térmico de las moléculas más pesadas, dando como resultado moléculas más ligeras en forma gaseosa.

Fracción sólida (charcoal)

En la Tabla 14 se presentan los valores medios de la humedad, análisis inmediato, análisis elemental y PCS del charcoal obtenido en los ensayos realizados al variar la temperatura final desde 500 a 900 °C. Se puede concluir en líneas generales que la fracción sólida o charcoal obtenida presenta muy buenas características como reductor metalúrgico a una temperatura superior a 700 °C. Para ello cumple con ciertas especificaciones en cuanto al contenido del carbono fijo y materia volátil. Griessacher et al [61] indican que el charcoal para uso metalúrgico presenta contenidos en carbono fijo superiores al 80-85% y Aguirre et al [22] justifican que el valor de los volátiles ha de ser menor del 10%.

A 700 °C se obtiene un charcoal con un contenido en volátiles del 10,5 % y carbono fijo del 83,6%; los valores obtenidos a 900 °C son incluso mejores, teniendo un 5,4% de volátiles (casi la mitad que con 700 °C) y un 90,6 % de contenido en carbono fijo. Además, la composición elemental del charcoal obtenido a 700 y 900 °C consiste principalmente en carbono con contenidos muy bajos de hidrógeno y oxígeno (otros). Por otra parte, una alta cantidad de agua es perjudicial para un uso metalúrgico, ya que el agua absorbe calor para su cambio de fase, lo cual implicaría una disminución del poder calorífico del charcoal; en este caso, la cantidad de agua presente es reducida en todos los ensayos (>4,2%).

Mencionar que el PCS del charcoal obtenido en todos los casos presenta un valor alrededor de 32 MJ/kg, comparable con el poder calorífico de una hulla, por lo que también tendría aplicación como combustible.

Aunque todo indica a concluir que a 900 °C se obtiene un charcoal de mejor calidad como agente reductor, hay que tener en cuenta el gasto energético que supone pirolizar la muestra de biomasa a 900 °C.

Tabla 14. Análisis inmediato (% peso), análisis elemental (% peso), y PCS (MJ/kg) del charcoal obtenido en función de la temperatura

	PR 30505050	PR 30507070	PR 30507090
Análisis inmediato (ar)			
Humedad (% peso)	4,2	2,6	1,0
Volátiles (% peso)	24,8	10,5	5,4
Cenizas (% peso)	3,0	3,3	3,0
Carbón fijo (% peso)	68,1	83,6	90,6
Análisis elemental (daf)			
C (% peso)	88,0	98,9	99,1
H (% peso)	2,4	0,1	0,2
N (% peso)	0,3	0,1	0,4
S (% peso)	0,0	0,0	0,0
Otros (% peso)	9,3	1,0	0,6
PCS (MJ/kg)	31,15	32,10	32,34

Fracción gaseosa

El principal parámetro para entender el grado de pirólisis es el rendimiento en gas, que es el producto final obtenido tras el tratamiento de craqueo térmico y/o catalítico en el segundo reactor y de las reacciones de pirólisis secundarias que se dan en el reactor de pirólisis.

La composición de los gases (% área) obtenidos se recoge en la Figura 25, observándose cómo ésta varía en función de la temperatura. Los gases obtenidos se componen principalmente de H₂ y de CO, con cantidades significativas de metano y CO₂, y otros compuestos como etano y etileno en baja proporción. Tanto el H₂ como CO se ven favorecidos al incrementar la temperatura, mientras que la composición de CO₂ disminuye drásticamente de 500 a 700 °C, volviendo a aumentar ligeramente a partir de 700 °C. Los valores de CH₄ oscilan entre 11,1% a 900 °C y 18% a 500 °C, y en el caso del etano y el etileno, su contenido es muy pequeño y apenas varía con la temperatura.

Las variaciones de la cantidad de los gases se pueden justificar debido a diversas reacciones que se dan durante el tratamiento térmico de los vapores de pirólisis. Una de las principales reacciones que se produce es el craqueo térmico de los compuestos orgánicos componentes de los vapores. En esta reacción se descomponen los compuestos más pesados en moléculas más

livianas en estado gaseoso. Otro proceso a tener en cuenta es la gasificación entre la fase sólida y los gases. Asimismo, han de tenerse en cuenta las reacciones entre compuestos orgánicos y vapores (H₂O). Tanto el CO₂ como el agua en la fase vapor pueden reaccionar a temperaturas elevadas con los átomos de carbono en la superficie del charcoal obtenido, lo que da lugar a CO e hidrógeno. En el caso del CO₂, la reacción es endotérmica y es conocida como la reacción de Boudouard (ecuación 3); en el caso del agua, son reacciones de reformado de vapor de agua (water-gas-shift reaction, WGS), también endotérmicas, lo que causa la reducción en el rendimiento de la fracción sólida (ecuación 4). Se puede observar asimismo una relación directa entre el aumento de CO y la reducción del CO₂, lo cual tiene sentido teniendo en cuenta la relación estequiométrica de la reacción de Boudouard.

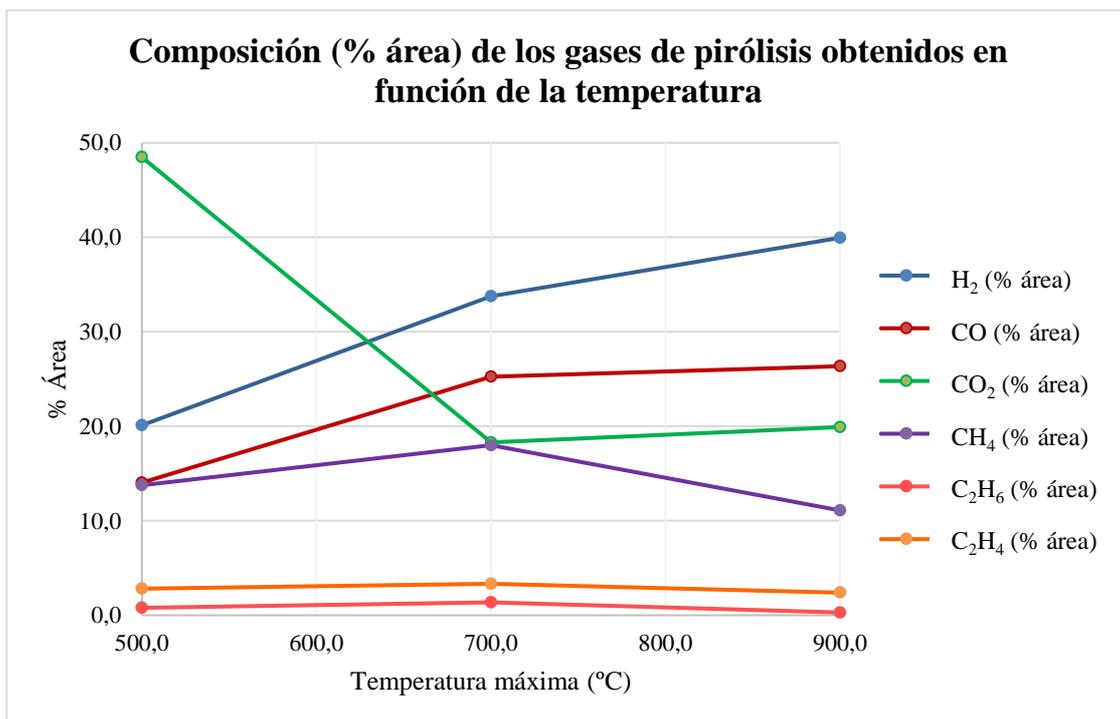
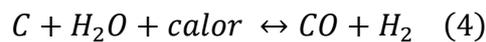
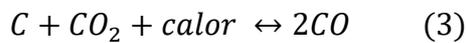


Figura 25. Composición (% área) de los gases de pirólisis obtenidos en función de la temperatura

Dado que el hidrógeno es un combustible limpio, el alto contenido de dicho elemento, que oscila entre 20,1 y 40%, hace que la fracción gaseosa de pirólisis sea un producto interesante energéticamente.

Teniendo en cuenta que la producción de hidrógeno se obtiene a partir de gas natural, que produce una gran contaminación en origen (se genera 10 kg de CO₂ por cada kg de H₂ [62]), cabe destacar que la obtención de hidrógeno por esta vía, energéticamente sostenible, hace que su importancia sea aún mayor.

Además, el gas obtenido se puede utilizar como gas de síntesis debido a la gran cantidad de CO + H₂ que posee (34,2-66,3% área). El gas de síntesis se puede usar tanto como combustible en la industria química (proceso Fisher-Tropsch) o como gas reductor en metalurgia. Se observa un incremento en el contenido del gas de síntesis cuando se eleva la temperatura, hecho ligado al incremento de la concentración de H₂ y CO y la disminución en el resto de gases, en concreto en CO₂.

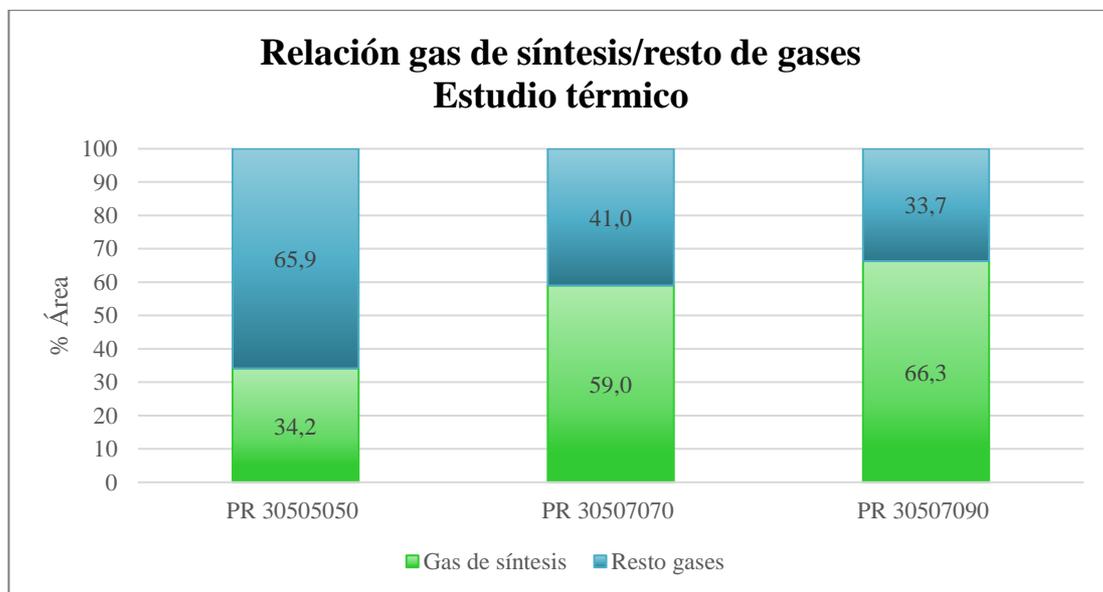


Figura 26. Relación entre el gas de síntesis (H₂+CO) y el resto de gases (% área) en función de la temperatura

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio térmico, cabe destacar que a 700 °C se observa que tanto la fracción sólida o charcoal como los gases obtenidos presentan buenas características para ser utilizados como reductor metalúrgico y como gases de valor añadido respectivamente (altos valores de H₂ y CO).

Por otro lado, a 900 °C se han alcanzado mejores resultados en cuanto al rendimiento en gases y a la calidad de los mismos en comparación con el ensayo a 700 °C; además, el charcoal presenta mejores características como agente reductor en la siderurgia. Aun así, este proceso a tan alta temperatura, 900 °C, requiere un aporte energético superior al de 700 °C. Por todo ello,

se ha de llegar a un equilibrio entre los rendimientos y composición de los productos generados y el aporte energético utilizado. Por tanto, se puede dar por satisfactorio el ensayo de pirólisis PR 30507070.

Asimismo, en cuanto al PCS se refiere, el mejor resultado se obtiene en el caso del ensayo PR 30507070 con un valor de 19,8 MJ/kg (Tabla 15).

Tabla 15. Poder calorífico superior (MJ/kg y MJ/m³N) de los gases obtenidos en los ensayos térmicos

	PR 30505050	PR 30507070	PR 30507090
PCS (MJ/kg)	9,4	19,8	16,7
PCS (MJ/m³N)	11,1	16,2	13,3

Fracción líquida (bio-oils)

En la Tabla 16 se recoge la composición de los productos líquidos obtenidos (% área) determinada por cromatografía gaseosa con detector de masas, siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 4.2.4. Recogida y caracterización de los productos obtenidos.

La fracción líquida o bio-oils está compuesta por dos fases bien diferenciadas, una fase acuosa translúcida que consiste prácticamente en agua (17,4-19,4% área), y otra fase orgánica de un color pardo y de elevada viscosidad, en la que se encuentran los compuestos orgánicos más pesados, principalmente de naturaleza aromática, formados en gran proporción por compuestos orgánicos oxigenados derivados del fenol.

Los vapores generados durante el proceso de pirólisis se han tratado térmicamente, por lo que los compuestos orgánicos más pesados (generalmente conocidos como alquitranes) se suelen transformar en gases no condensables, de manera que la cantidad más significativa de la fracción líquida está compuesta por agua.

Tabla 16. Composición (% área) de los líquidos de pirólisis obtenidos en función de la temperatura.

		PR 30505050	PR 30507070	PR 30507090
Agua	H ₂ O	19,4	19,2	17,4
Fenol	(C ₆ H ₆ O)	8,2	10,6	n.d.
Metilfenol	(C ₇ H ₈ O)	10	19,5	n.d.
Etilfenol	(C ₈ H ₁₀ O)	4,8	n.d.	n.d.
Indene	(C ₉ H ₈)	n.d.	5,6	n.d.
Naftaleno	(C ₁₀ H ₈)	14,1	10	30,2

Metil naftaleno	(C ₁₁ H ₁₀)	9,9	11,5	n.d.
Bifenileno	(C ₁₂ H ₈)	5,8	5,1	10,3
Fluoreno	(C ₁₃ H ₁₀)	3,0	n.d.	5,6
Antraceno	(C ₁₄ H ₁₀)	n.d.	4,4	13,6
Butil hidroxitolueno	(C ₁₅ H ₂₄ O)	6,3	3,8	8,9
Pireno	(C ₁₆ H ₁₀)	n.d.	n.d.	4
Componentes minoritarios		12,6	10,3	5,6
No identificados		5,7	n.d.	4,4

Se puede observar que la composición de los bio-oils es bastante arbitraria y no muestra ninguna tendencia clara con respecto a la temperatura. Como consecuencia, los líquidos obtenidos en este estudio carecen de valor debido al alto contenido en agua y a la presencia de unos pocos compuestos orgánicos de naturaleza aromática.

5.4. Variación de la temperatura (Ensayos isotermos)

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos en los ensayos isotermos, es decir aquellos ensayos en los que la temperatura del horno es la misma en las 4 zonas, sin operar con rampa de calentamiento:

- PR 50505050
- PR 70707070
- PR 90909090

Asimismo, se han comparado los resultados obtenidos con los correspondientes a los ensayos térmicos presentados en el apartado anterior.

En la Figura 27 se muestran los rendimientos globales (% peso) de los productos obtenidos (charcoal, líquido y gas) en los ensayos de pirólisis para los estudios isotermos.

En este caso, las tendencias con la variación de temperatura de las diferentes fracciones son las mismas que las correspondientes a los ensayos térmicos. La fracción sólida o charcoal varía entre 19,3% a 900 °C y 31,4% a 500 °C, disminuyendo por tanto con la temperatura. En cuanto a los bio-oils su contenido oscila de 10,7 hasta 36,8%, decreciendo a medida que aumenta la temperatura. Finalmente, el contenido de gases se incrementa desde un 31,8% hasta un 70% a medida que la temperatura aumenta desde 500 °C a 900 °C.

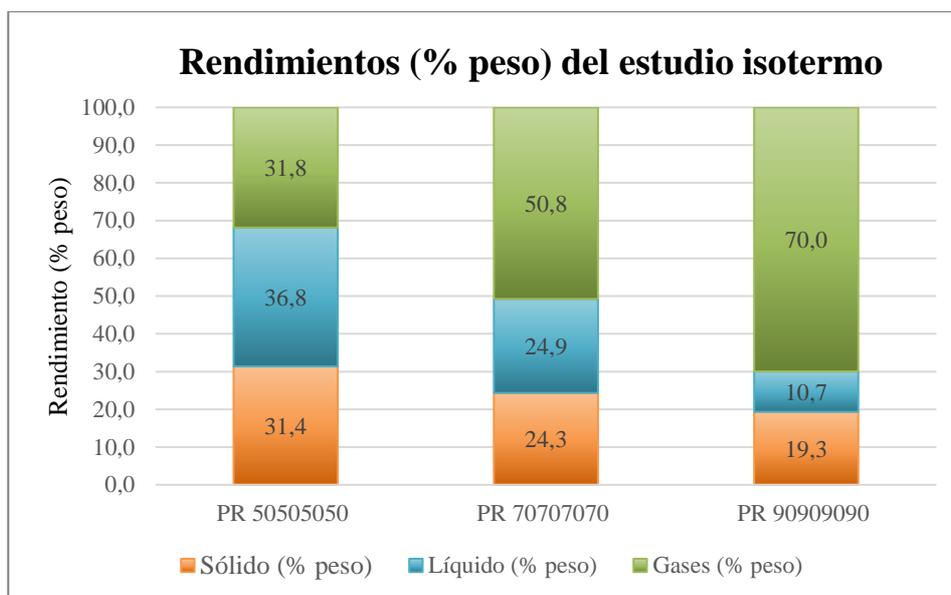


Figura 27. Rendimientos (% peso) de los productos obtenidos en el ensayo isoterma.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en los ensayos isotermos y térmicos, en la Figura 28 se incluyen los rendimientos (% peso) obtenidos a las temperaturas finales de 500, 700 y 900 °C con velocidad de calentamiento.

Se observa claramente, tal y como se ha mencionado anteriormente, como las tendencias de todos los productos al aumentar la temperatura son iguales para los dos tipos de ensayos. Esto es, el contenido tanto de charcoal como de los bio-oils se ve reducido con el incremento de la temperatura final, mientras que los gases se ven favorecidos. En el caso del charcoal no se observa gran diferencia de resultados entre los ensayos isotermos y térmicos. Esto no ocurre en el caso de los líquidos o los gases, donde la diferencia de los valores para la misma temperatura final es más significativa, siendo mayor el contenido de bio-oils en el caso de utilizar velocidad de calentamiento progresiva (4; 5,6; y 10,2 puntos de diferencia al aumentar la temperatura), y superior el porcentaje de gases generados en los estudios isotermos (5,4; 7,4; y 13,4 al aumentar la temperatura). Cabe destacar el alto porcentaje de gases obtenido (70,0%) en el ensayo PR 90909090, mientras que, a la misma temperatura final, en el PR 30507090, el rendimiento es del 56,6%. Esto se puede atribuir al efecto de la temperatura, ya que en el ensayo isoterma la biomasa entra en la primera zona del horno directamente a una temperatura de 900 °C, con lo que el calentamiento que sufre la biomasa es más brusco y origina un mayor craqueo térmico, es decir, una mayor formación de gas.

La fracción de bio-oils se reduce, siendo en el ensayo isoterma el rendimiento en líquidos menor que en el ensayo térmico; por ejemplo 10,7% y 20,9% respectivamente a 900 °C.

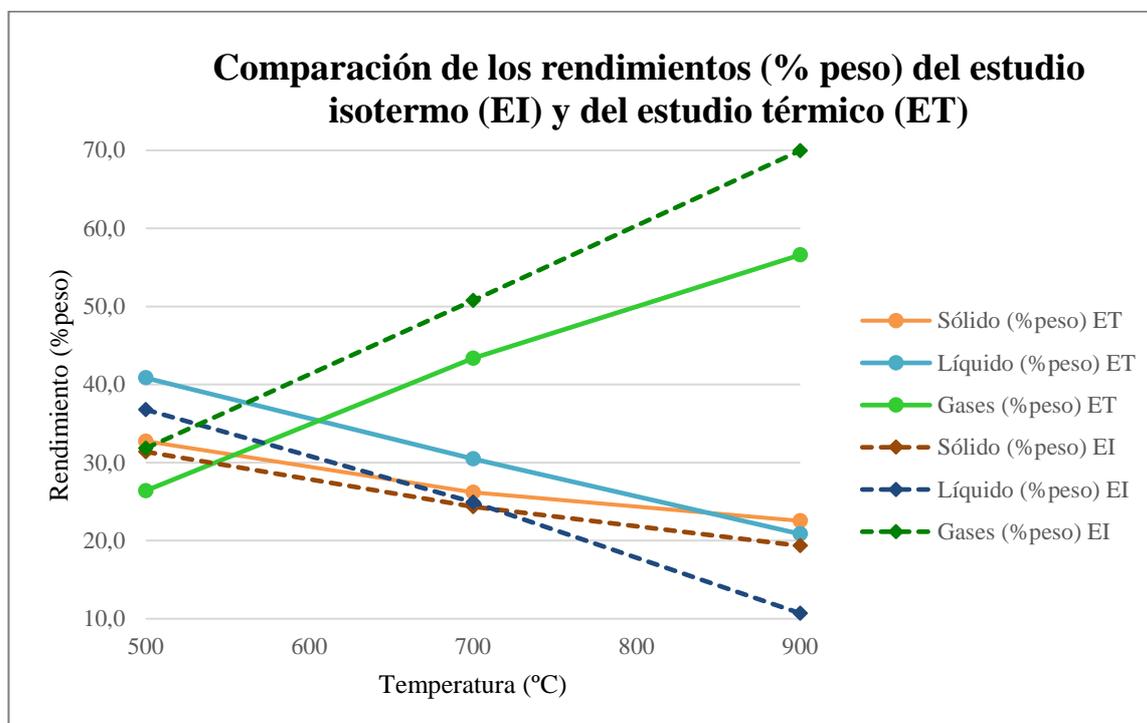


Figura 28. Comparación de los rendimientos (% peso) obtenidos en los ensayos isotermos y térmicos

Fracción sólida

En la Tabla 17 se recogen los valores correspondientes a la humedad, análisis inmediato y análisis elemental del charcoal generado en los ensayos isotermos; también se han incluido los valores correspondientes a los ensayos térmicos.

Cabe recordar que los parámetros que caracterizan a un buen charcoal metalúrgico se refieren a la cantidad de material volátil y carbono fijo.

Como ya se ha comentado anteriormente, la diferencia del rendimiento en la fracción sólida entre los ensayos isotermos y térmicos no son destacables. Aun así, si se aprecia una leve mejora en las características del charcoal obtenido en el estudio térmico a 900 °C. La materia volátil presenta un contenido del 5,4% en el PR 30507090 y de un 7,3% en el ensayo PR 90909090, mientras que el carbono fijo es del 90,6% en el ensayo térmico y de 86,4 en el isoterma, ambos a 900 °C de temperatura final. Estos dos parámetros no varían apenas en los ensayos realizados

a 700 °C. A 500 °C la materia volátil tiene valores superiores a los recomendados (>10%) en los dos tipos de ensayos.

En cuanto a los resultados obtenidos referentes al análisis elemental y el PCS en los ensayos isoterms, Si comparamos los valores de C, H, N, S y otros en los estudios isoterms y térmicos no hay apenas diferencia, los resultados difieren en unas décimas. Ocurre lo mismo con el poder calorífico superior (PCS), oscilando en ambos tipos de ensayos alrededor de 32 MJ/kg, valores similares a los correspondientes a una hulla, lo que confiere al charcoal propiedades de un buen combustible.

Tabla 17. Análisis inmediato (% peso), análisis elemental (% peso) y PCS (MJ/kg) del charcoal obtenido en los ensayos isoterms y térmicos

	PR 30505050	PR 50505050	PR 30507070	PR 70707070	PR 30507090	PR 90909090
Análisis inmediato (ar)						
Humedad (% peso)	4,2	4,8	2,6	2,1	1,0	1,3
Volátiles (% peso)	24,8	20,3	10,5	10,6	5,4	7,3
Cenizas (% peso)	3,0	3,3	3,3	4,2	3,0	5,1
Carbón fijo (% peso)	68,1	71,7	83,6	83	90,6	86,4
Análisis elemental (daf)						
C (% peso)	88,0	94,5	98,9	99,0	99,1	99,4
H (% peso)	2,4	2,3	0,1	0,4	0,2	0,1
N (% peso)	0,3	0,0	0,1	0,1	0,4	0,0
S (% peso)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Otros (% peso)	9,3	3,2	1,0	0,5	0,6	0,5
PCS (MJ/kg)	31,15	31,45	32,10	32,80	32,34	32

Fracción gaseosa

Optimizar la fracción gaseosa es uno de los objetivos de este trabajo, así como obtener una concentración elevada de H₂ y CO en la misma, que confieran a los gases un valor añadido.

En la Figura 29 se recoge la composición de los gases generados en los ensayos isoterms; también se han incluido los datos correspondientes a los ensayos térmicos vistos anteriormente, con el fin de compararlos.

En los ensayos térmicos se ha visto anteriormente que tanto el rendimiento como la composición están ligados a la temperatura final. En los ensayos isotermos también se observa esta dependencia, aunque el contenido de H₂ y de CO es más elevado que en los ensayos térmicos a partir de 700 °C; por el contrario, el contenido de CO₂, CH₄, C₂H₆ y C₂H₄ es menor a dicha temperatura. Estos resultados se deben a que en los ensayos isotermos la temperatura es constante en todas las zonas del horno y por lo tanto la biomasa sufre un calentamiento brusco desde el inicio, especialmente a 900 °C, lo que conlleva a un mayor craqueo térmico y la obtención de una mayor cantidad de gases ligeros.

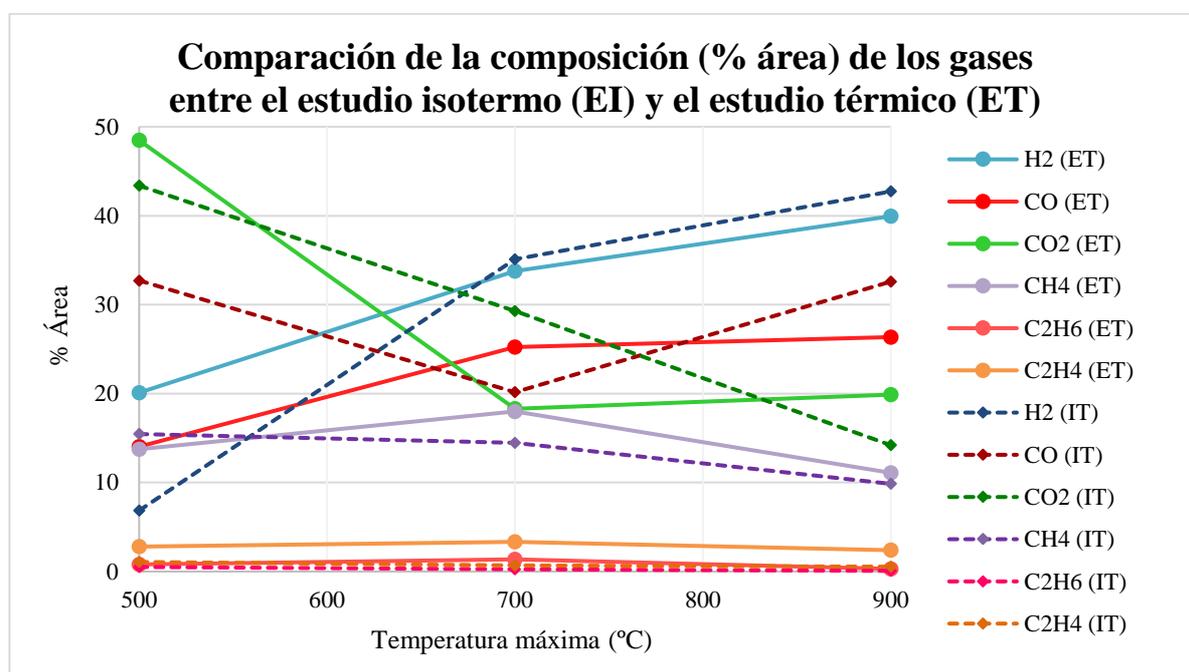


Figura 29. Comparación de la composición de los gases (% área) obtenidos en los ensayos isotermos y térmicos

En el caso de estudiar el contenido del gas de síntesis (H₂ + CO) y el resto de los gases (Figura 30), se observa como en los ensayos isotermos esta fracción es mayor a 500 y 900 °C.

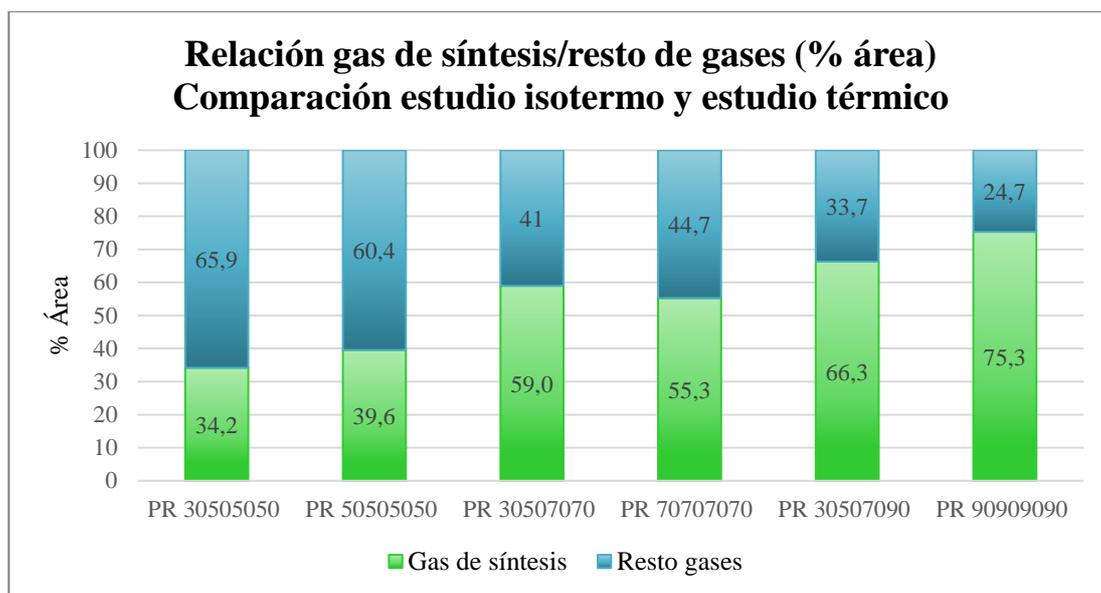


Figura 30. Comparación entre el gas de síntesis/resto de gases (% área) en los ensayos isotermos y térmicos

En cuanto al PCS (Tabla 18) aumenta con la temperatura hasta los 700 °C, disminuyendo a continuación. A 500 y 700 °C los resultados obtenidos en los ensayos térmicos son mejores que los obtenidos en los isotermos, mientras que a 900 °C ocurre lo contrario. El mejor resultado se obtiene en el ensayo PR 30507070 con un valor de 19,8 MJ/kg.

Tabla 18. Poder calorífico superior (MJ/kg y MJ/m³N) de los gases obtenidos en los ensayos isotermos y térmicos

	PR 30505050	PR 50505050	PR 30507070	PR 70707070	PR 30507090	PR 90909090
PCS (MJ/kg)	9,4	8,7	19,8	13,7	16,7	17,3
PCS (MJ/m³N)	11,1	11,2	16,2	12,3	13,3	12,7

De la comparación entre el estudio térmico y el estudio isoterma se puede concluir que los ensayos realizados a 900 °C aun siendo los que mejores rendimientos y características del charcoal y fracción gaseosa presentan, no serían viables debido al alto aporte energético que requieren temperaturas tan altas. Los ensayos que presentan mejores prestaciones teniendo en cuenta la energía de consumo del ensayo son aquellos realizados a 700 °C, siendo el ensayo isoterma, PR 70707070, el que presenta un mayor rendimiento en gases (50,8%) con un mayor contenido en hidrógeno (35,1%), con respecto al ensayo térmico, PR 30507070 que contiene

un 43,4% de gases y un 33,8% de hidrógeno. En cuanto al rendimiento en charcoal y prestaciones como reductor metalúrgico no se observan diferencias significativas entre los ensayos isotermos y térmicos a 700 °C.

Fracción líquida (bio-oils)

Como ya se ha comentado con anterioridad, en el estudio térmico, la fracción líquida está compuesta por una fase acuosa y otra fase orgánica formada por compuestos aromáticos principalmente oxigenados. Esta fase debido a su carácter corrosiva, no constituye el objetivo de este estudio. Además, al igual que ocurre en el estudio térmico, la composición de los bio-oils no presenta relación alguna con la variación de la temperatura, tal y como se puede observar en la Tabla 19.

Tabla 19. Composición de la fracción líquida (% área) obtenida en los ensayos isotermos

		PR 50505050	PR 70707070	PR 90909090
Agua	H ₂ O	27,2	17	11,2
Fenol	(C ₆ H ₆ O)	10,5	10,5	n.d.
Metilfenol	(C ₇ H ₈ O)	25,6	13,3	n.d.
Etilfenol	(C ₈ H ₁₀ O)	n.d.	n.d.	n.d.
Indene	(C ₉ H ₈)	3	6,1	n.d.
Naftaleno	(C ₁₀ H ₈)	10,8	15,4	28,4
Metil naftaleno	(C ₁₁ H ₁₀)	n.d.	9,9	n.d.
Bifenileno	(C ₁₂ H ₈)	n.d.	7,1	11,1
Fluoreno	(C ₁₃ H ₁₀)	n.d.	n.d.	n.d.
Antraceno	(C ₁₄ H ₁₀)	n.d.	10,6	16,1
Butil hidroxitolueno	(C ₁₅ H ₂₄ O)	n.d.	n.d.	n.d.
Pireno	(C ₁₆ H ₁₀)	n.d.	n.d.	10,9
Componentes minoritarios	-	21,4	10,1	19,4
No identificados	-	1,4	n.d.	2,8

5.5. Ensayo termocatalítico

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los apartados anteriores sobre la influencia de la temperatura, y dado que el uso de catalizador es una de las variables que influye en el proceso de pirólisis, se presentan en este apartado los valores de rendimientos y características de los productos generados a 700 °C, con el perfil de temperaturas, PR 30507070, habiendo llevado a

cabo un tratamiento térmico/catalítico de los vapores de pirólisis generados con un catalizador de níquel, CRG-LH, ampliamente utilizado en operaciones de reformado en las refinerías.

Los rendimientos globales (% peso) de los productos obtenidos de los ensayos, sin catalizador y con catalizador, obtenidos en este apartado se representan en la Figura 31.

El rendimiento en sólidos o charcoal es similar en los dos ensayos. En el caso de la fracción líquida o bio-oils y gaseosa hay una clara diferencia en los rendimientos. En el ensayo con catalizador se ha obtenido un 57,9% en gas, frente a un 43,4% en el ensayo térmico. El aumento de gas en el ensayo catalítico ha supuesto una significativa disminución en el contenido de líquidos, desde un 30,5% hasta un 14,2%.

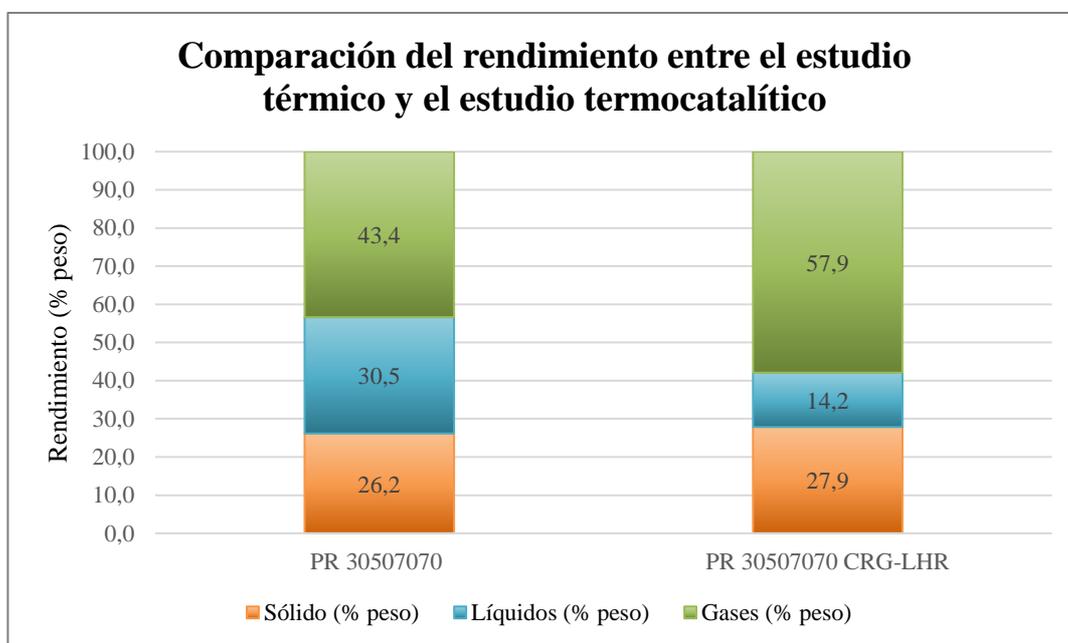


Figura 31. Rendimientos (% peso) de los productos obtenidos sin catalizador y con catalizador

Fracción sólida (charcoal)

La fracción sólida apenas varía entre el ensayo PR30507070 y el PR 30507070 CRG-LHR en cuanto a rendimiento se refiere, tal y como se ha dicho anteriormente (26,2% y 27,9% respectivamente). Por ello no se han realizado los análisis correspondientes de análisis inmediato, elemental y determinación del PCS, por considerar representativos los datos obtenidos en el ensayo térmico sin catalizador. Esto resulta lógico, ya que la adición del catalizador no afecta al sólido, principalmente porque éste es separado de los vapores generados antes de ser tratados catalíticamente.

Fracción gaseosa

En la Figura 32 se recoge la composición de los gases generados sin catalizador y con catalizador. Se puede observar que las características de la fracción gaseosa mejoran con el uso del catalizador CRG-LHR, el contenido en H₂ y CO aumenta, desde un 33,8 a un 50,6% y desde un 25,2% a un 29,8% respectivamente, mientras que se reduce el contenido en los gases minoritarios (CO₂, metano, etano y etileno). El catalizador ayuda en el proceso de ruptura y craqueo de los compuestos pesados componentes de los líquidos en otros más ligeros o gases.

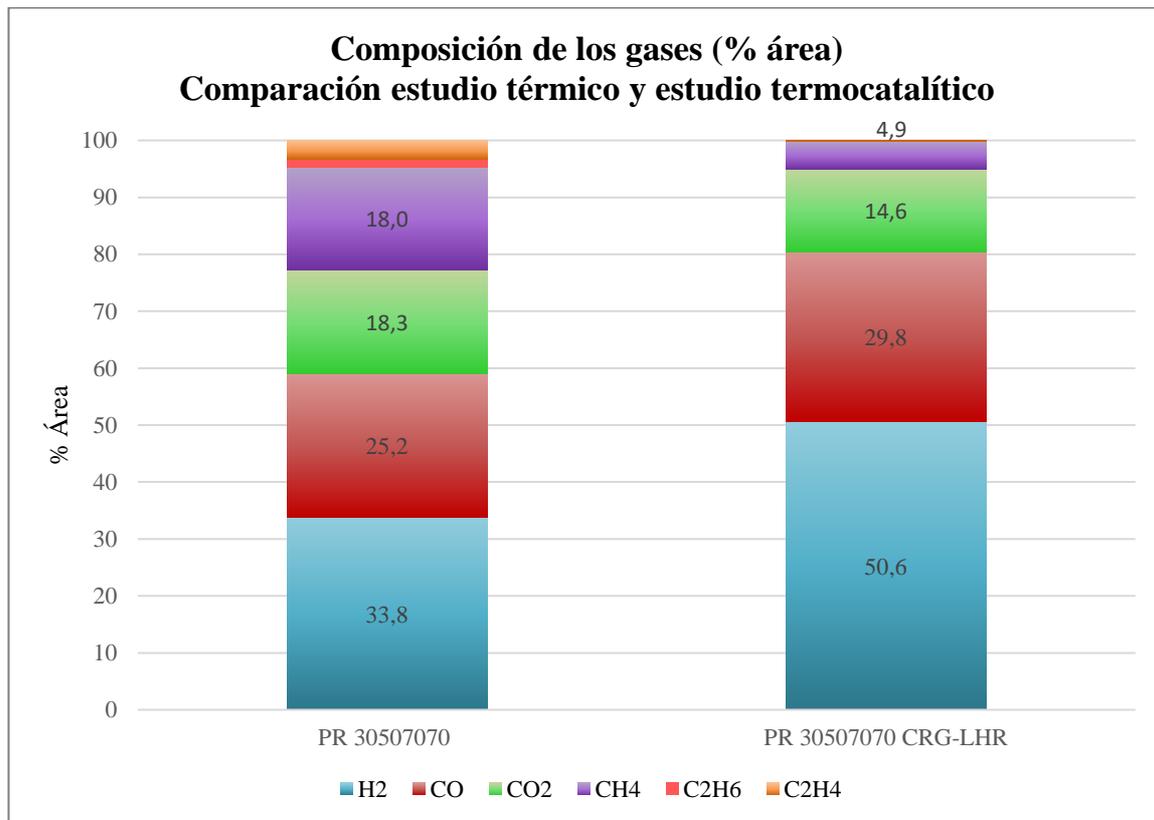


Figura 32. Composición de los gases de pirólisis (% área) obtenidos sin catalizador y con catalizador

En cuanto al porcentaje de gas de síntesis obtenido (H₂+CO) con el perfil de temperaturas PR 30507070 y con el catalizador de níquel CRG-LHR, se puede llegar a alcanzar hasta el 80,4% en área, datos recogido en la Figura 33.

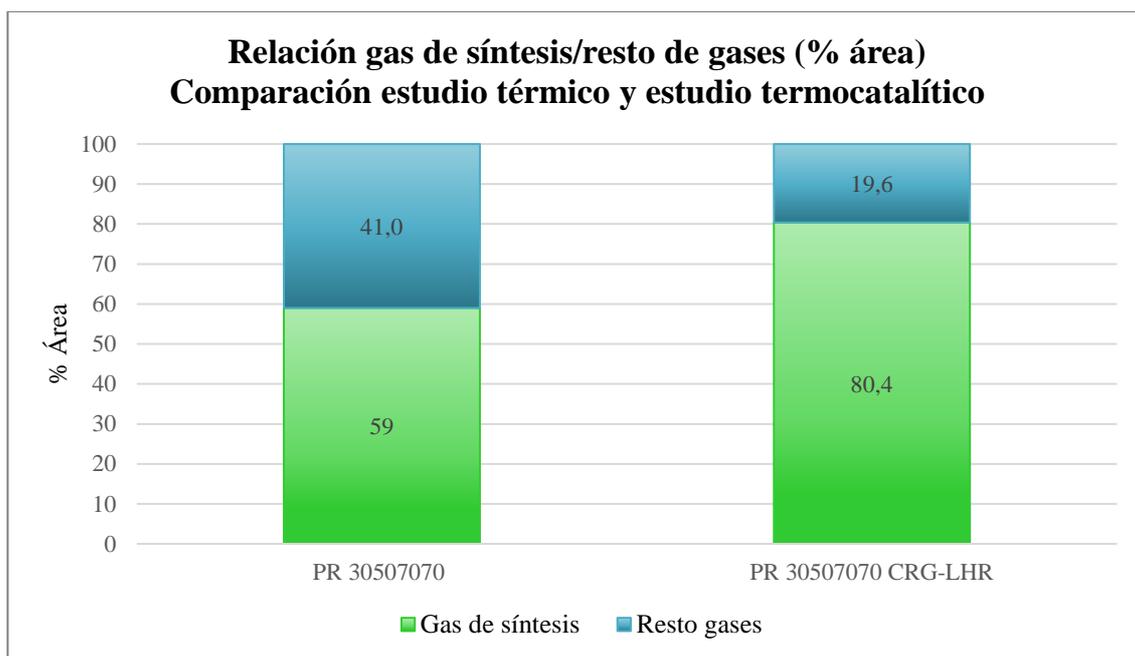


Figura 33. Relación entre el gas de síntesis (H_2+CO) y el resto de gases (% área) obtenidos sin catalizador y con catalizador

El uso de catalizador en el ensayo hace que el poder calorífico superior (PCS) disminuya 3,3 MJ/kg (Tabla 20). Aun así, el resultado obtenido es superior al obtenido en el ensayo isoterma a 700 °C.

Tabla 20. Poder calorífico superior (MJ/kg y MJ/m³N) de los gases obtenidos sin catalizador y con catalizador

	PR 30507070	PR 30507070 CRG-LHR
PCS (MJ/kg)	19,8	16,5
PCS (MJ/m³N)	16,2	11,2

Con todo lo anterior, podemos concluir que el ensayo más eficiente y eficaz es el que tiene lugar a 700 °C con velocidad de calentamiento progresiva (PR 300, 500, 700 y 700 °C) y con el catalizador de níquel CRG-LHR para obtener un charcoal utilizable como reductor metalúrgico, con las ventajas de no contener azufre ni otros elementos contaminantes y un contenido muy bajo en cenizas, y ser de origen renovable, y que por tanto contribuye a la reducción de emisiones globales de CO₂. Asimismo, el gas obtenido en estas condiciones de operación puede ser utilizado como fuente de productos químicos (gas de síntesis para Fisher-Tropsch, gas natural sintético-SNG o hidrógeno) o como gas reductor en la industria

metalúrgica. También, incluyendo alguna técnica de eliminación del dióxido de carbono se podría utilizar como combustible. Y en todo caso es posible utilizar parte de ese gas para retroalimentar el propio proceso de pirólisis y ser más rentable económicamente.

Fracción líquida (bio-oils)

En este apartado, al igual que en los estudios anteriores sobre la influencia de la temperatura en la composición de los líquidos, se puede observar en la Tabla 21, que la relación con el uso de catalizador es bastante arbitraria, no mostrándose ninguna tendencia clara con respecto a su influencia.

Como consecuencia, los líquidos obtenidos en este estudio carecen de valor debido, una vez más, al alto contenido en agua y a la presencia de unos pocos compuestos orgánicos de naturaleza aromática.

Tabla 21. Composición de los líquidos de pirólisis (% área) obtenidos sin catalizador y con catalizador

		PR 30507070	PR 30507070 CRG-LHR
Agua		19,2	14,6
Fenol	(C ₆ H ₆ O)	10,6	10,1
Metilfenol	(C ₇ H ₈ O)	19,5	19,5
Etilfenol	(C ₈ H ₁₁ O)	n.d.	n.d.
Indene	(C ₉ H ₈)	5,6	n.d.
Naftaleno	(C ₁₀ H ₈)	10	10,8
Metil naftaleno	(C ₁₁ H ₁₀)	11,5	8,8
Bifenileno	(C ₁₂ H ₈)	5,1	5,3
Fluoreno	(C ₁₃ H ₁₀)	n.d.	3
Antraceno	(C ₁₄ H ₁₀)	4,4	10,2
Butil hidroxitolueno	(C ₁₅ H ₂₄ O)	3,8	7,7
Pireno	(C ₁₆ H ₁₀)	n.d.	2,8
Componentes minoritarios	-	10,3	7,2
No identificados	-	n.d.	n.d.

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo experimental sobre pirólisis de residuos de biomasa (*pinus radiata*) en una planta de tornillo de funcionamiento en continuo (auger), en el que se ha estudiado la influencia de la temperatura, la velocidad de calentamiento y el uso de catalizador, para maximizar el rendimiento de la fracción gaseosa y obtener un charcoal con características para su aplicación como reductor metalúrgico son:

1. Con respecto a la influencia de la temperatura (ensayos térmicos). - Perfiles PR 30505050, PR 30507070, PR 30507090:

- Los rendimientos de los productos varían entre 22,5 y 32,8% el charcoal, entre 20,9 y 40,8% los líquidos, disminuyendo ambos al aumentar la temperatura, y entre 26,4 y 56,6% los gases, aumentando éstos con la temperatura.
- El charcoal obtenido a 700 y 900 °C cumple con los requisitos exigidos para ser utilizado como reductor en la industria metalúrgica (83,6 y 90,6% en carbono fijo, y 10,5 y 5,4% de materia volátil respectivamente) y aunque estas características son mejores a 900 °C, es preciso valorar el gran aporte energético necesario para alcanzar dicha temperatura. El PCS es del orden de 32 MJ/kg, lo que le confiere buenas características para ser utilizado como combustible.
- Respecto a la **fracción gaseosa**, está compuesta en gran medida por H₂ y CO (gas de síntesis), con cantidades significativas de CH₄ y CO₂, y otros hidrocarburos como etano y etileno en baja concentración. Esta composición también se ve influenciada por la temperatura; así el alto contenido en hidrógeno, mayor a medida que aumenta la temperatura (40% a 900 °C), y dado que se trata de un combustible limpio, hace que esta fracción sea muy interesante energéticamente, y dado el alto contenido en gas de síntesis (H₂+CO) a 900 °C (66,3%) el gas de pirólisis obtenido se pueda usar como fuente de productos químicos o como gas reductor en la industria metalúrgica.
- En cuanto al PCS, los gases presentan unos valores comprendidos entre 11,1 y 16,2 MJ/kg, pudiendo también ser aprovechados energéticamente para autoabastecer el propio proceso de pirólisis.
- Los **bio-oils** o fracción líquida constituyen una mezcla de una fase orgánica, con pocos compuestos orgánicos de naturaleza aromática policíclica y oxigenada, y una fase acuosa mayoritaria, motivo por el que carecen de valor. La composición de esta fracción

es bastante arbitraria, sin presentar una tendencia clara en cuanto a la influencia de la temperatura.

2. Con respecto a la influencia de la temperatura (ensayos isoterms). - Perfiles PR 50505050, PR 70707070, PR 90909090:

- La fracción sólida o **charcoal** varía entre 19,3% a 900 °C y 31,4% a 500 °C, los bio-oils desde 10,7% hasta 36,8% al disminuir la temperatura, y los gases que oscilan entre un 31,8% y un 70 % a 900 °C.

El contenido de charcoal y su variación con la temperatura es similar en los ensayos isoterms y térmicos. No se observan mejoras apreciables en cuanto a sus propiedades como reductor metalúrgico (contenido en carbono fijo y materia volátil) en el ensayo isoterms a 700 °C con respecto al térmico a la misma temperatura final, detectándose sí con el perfil PR 30507090 una notable mejoría.

- Concerniente a los **gases**, el contenido en hidrógeno y CO es más elevado en los ensayos isoterms que en los térmicos, llegando a alcanzar valores de 42,7% y 32,6% respectivamente a 900 °C de temperatura final, siendo el porcentaje de los gases restantes (CO₂, metano, etano y etileno) menor. Esto es debido a que en los ensayos isoterms la temperatura es constante en las cuatro zonas del horno, y por lo tanto la biomasa sufre un calentamiento brusco desde el inicio, especialmente a 900 °C, lo que conlleva a un mayor craqueo térmico y la obtención de una mayor cantidad de gases ligeros.

3. Influencia del catalizador de níquel CRG-LHR. Perfiles PR 30507070 y PR 30507070 CRG-LHR

- El uso del catalizador CRG-LHR rico en níquel (39-44% peso) no ejerce efecto en el rendimiento en **charcoal**, ni en sus propiedades.
- Se observa un notable incremento en el rendimiento en **gases** (desde 43,9% hasta 57,9%) en detrimento de los bio-oils (disminuyen desde 30,5% hasta 14,2%).
- El contenido en H₂ y CO aumenta con catalizador, desde un 33,8 a un 50,6% y desde un 25,2% a un 29,8% respectivamente, mientras disminuye el de los gases minoritarios.

Esto se atribuye a que el catalizador favorece el proceso de ruptura y craqueo de los compuestos pesados componentes de los líquidos en otros más ligeros o gases.

Se puede concluir que el ensayo más eficiente y eficaz es el correspondiente a 700 °C con velocidad de calentamiento progresiva (PR 30507070) con el catalizador de níquel CRG-LHR, para obtener un charcoal utilizable como reductor metalúrgico, con las ventajas de no contener azufre ni otros elementos contaminantes y un contenido muy bajo en cenizas, y ser de origen renovable, y que por tanto contribuye a la reducción de emisiones globales de CO₂. Asimismo, el gas obtenido en estas condiciones de operación puede ser utilizado como fuente de productos químicos (gas de síntesis para Fisher-Tropsch, gas natural sintético-SNG o hidrógeno) o como gas reductor en la industria metalúrgica. También es posible utilizar parte de ese gas para retroalimentar el propio proceso de pirólisis y ser más rentable económicamente.

Bibliografía

- [1]. BP p.l.c. “BP Statistical Review Of World Energy June 2017”. Pureprint Group. UK: 2017.
- [2]. BP España <https://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017.html> [Consulta: 3 de febrero de 2017]
- [3]. IEA, (2016). Energy, climate change and environment, 2016
- [4]. Naciones Unidas (1998). Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático
- [5]. Comisión Europea <https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress/kyoto_2_es> [Consulta: 03 de febrero de 2017]
- [6]. Caballero, B. “Ingeniería Ambiental.” Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Bilbao: Escuela Universitaria de Ingeniería de Bilbao, Curso 2016-2017.
- [7]. V. Strezov, Iron ore reduction using sawdust: Experimental analysis and kinetic modelling, Renew. Energy. 31 (2006) 1892–1905. doi:10.1016/j.renene.2005.08.032.
- [8]. Grupo Empresarial Ence. El valor de la biomasa Forestal. <http://www.forestal.cat/bdds/imatges_db/biblioteca/BIBLIOTECA_DOCUMENT1_2026000012846224.pdf> [Consulta: 04 de febrero de 2018]
- [9]. APPA Renovables, BALANCE ENERGETICO 2016 - Energías Renovables. <<https://www.slideshare.net/APPA-Renovables/balance-energetico-2016-energias-renovables>> [Consulta: 04 de febrero de 2018]
- [10]. Ministerio de industria, energía y turismo. La Energía en España 2015. <http://www.minetad.gob.es/energia/balances/Balances/LibrosEnergia/Energia_2015.pdf> [Consulta: 04 de febrero de 2018]
- [11]. INE. España en cifras 2017. <file:///C:/Users/Maria/Downloads/Espana_en_cifras_2017.pdf> [Consulta: 04 de febrero de 2018]
- [12]. EVE-Ente Vasco de la Energía. Euskadi Energía 2015. <<http://www.eve.eus/CMSPages/GetFile.aspx?guid=5dcc57b4-d07d-41cc-ba2c-ccaf02ba6d6e>> [Consulta: 04 de febrero de 2018]
- [13]. L. Li, J.S. Rowbotham, H. Christopher Greenwell, P.W. Dyer, An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion, in:

- S.L. Suib (Ed.), *New Futur. Dev. Catal. Catal. Biomass Conversion*, Elsevier, Storrs, 2013: pp. 173–208. doi:10.1016/B978-0-444-53878-9.00009-6.
- [14]. A. Adrados, A. Lopez-Uriónabarrenechea, J. Solar, J. Requies, I. De Marco, J.F. Cambra, Upgrading of pyrolysis vapours from biomass carbonization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 103 (2013) 293–299. doi:10.1016/j.jaap.2013.03.002.
- [15]. A. Adrados, I. De Marco, A. Lopez-Uriónabarrenechea, J. Solar, B. Caballero, Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass, *Biomass and Bioenergy*. 74 (2015) 172–179. doi:10.1016/j.biombioe.2015.01.021.
- [16]. A. Adrados, I. De Marco, A. López-Uriónabarrenechea, J. Solar, B. Caballero, N. Gastelu, Biomass Pyrolysis Solids as Reducing Agents: Comparison with Commercial Reducing Agents, *Materials (Basel)*. 106 (2015) 114–121. doi:10.3390/ma9010003.
- [17]. K. Elyounssi, F.X. Collard, J.A.N. Mateke, J. Blin, Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study, *Fuel*. 96 (2012) 161–167. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.030.
- [18]. J. Solar, A. Hernandez, A. Lopez-Uriónabarrenechea, I. de Marco, A. Adrados, B.M. Caballero, et al., From woody biomass waste to biocoke influence of the proportion of different tree components, *European Journal of Wood and Wood Products* 75 (2017) 485–497. doi:doi:10.1007/s00107-016-1089-z.
- [19]. W.T. Tsai, M.K. Lee, Y.M. Chang, Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions., *Bioresources. Technology* 98 (2007) 22–8. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.005.
- [20]. L. Wang, O. Skreiberg, M. Gronli, G.P. Specht, M.J. Antal, Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass? Part 2: The importance of particle size, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 2146–2156. doi:10.1021/ef400041h.
- [21]. L. Wang, O. Skreiberg, M. Gronli, G.P. Specht, M.J. Antal, Is elevated pressure required to achieve a high fixed-carbon yield of charcoal from biomass? Part 2: The importance of particle size, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 3251–3265. doi:10.1021/ef400041h.
- [22]. I. Agirre, T. Griessacher, G. Rösler, J. Antrekowitsch, Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semi-continuous semi-

- pilot scale pyrolysis screw reactor, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 114–121. doi:10.1016/j.fuproc.2012.07.010.
- [23]. D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, H. Yao, Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 903–909. doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.014.
- [24]. J. Solar, I. De Marco, B.M. Caballero, A. Lopez-Uriónabarrenechea, N. Rodríguez, I. Agirre, et al., Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor, *Biomass and Bioenergy*. 95 (2016) 416–423. doi:10.1016/j.biombioe.2016.07.004.
- [25]. Q. Lu, W.Z. Li, X.F. Zhu, Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 1376–1383. doi:10.1016/j.enconman.2009.01.001.
- [26]. T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable Sustainable and Energy Reviews* 57 (2016) 126–1140. doi:10.1016/j.rser.2015.12.185.
- [27]. H. Suopajarvi, A. Kemppainen, J. Haapakangas, T. Fabritius, Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes, *Journal of Clean Production* 148 (2017) 709–734. doi:10.1016/j.jclepro.2017.02.029.
- [28]. S. Shabangu, D. Woolf, E.M. Fisher, L.T. Angenent, J. Lehmann, Techno-economic assessment of biomass slow pyrolysis into different biochar and methanol concepts, *Fuel*. 117 (2014) 742–748. doi:10.1016/j.fuel.2013.08.053.
- [29]. M. Larsson, M. Görling, S. Grönkvist, P. Alvfors, Bio-methane upgrading of pyrolysis gas from charcoal production, *Sustainable Energy Technoly Assessments*. 3 (2013) 66–73. doi:10.1016/j.seta.2013.07.001.
- [30]. A. Demirbas, The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technoly* 88 (2007) 591–597. doi:10.1016/j.fuproc.2007.01.010.
- [31]. Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa, Y. Oki, Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace, *Fuel*. 89 (2010) 302–309. doi:10.1016/j.fuel.2009.08.045.

- [32]. E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4171–4186. doi:10.1016/j.rser.2011.07.035.
- [33]. W.N.R.W. Isahak, M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable Sustainable and Energy Reviews* 16 (2012) 5910–5923. doi:10.1016/j.rser.2012.05.039.
- [34]. P.K. Kanaujia, Y.K. Sharma, M.O. Garg, D. Tripathi, R. Singh, Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 105 (2014) 55–74. doi:10.1016/j.jaap.2013.10.004.
- [35]. S. Czernik, A. V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy and Fuels.* 18 (2004) 590–598. doi:10.1021/ef034067u.
- [36]. D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review*, (2006) 848–889.
- [37]. P. Bhattacharya, P.H. Steele, E.B.M. Hassan, B. Mitchell, L. Ingram, C.U. Pittman Jr., Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products, *Fuel.* 88 (2009) 1251–1260. doi:10.1016/j.fuel.2009.01.009.
- [38]. S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, H. Ravindran, R.B. Gupta, O. Fasina, M. Tu, et al., Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor, *Bioresource Technoly* 101 (2010) 8389–8395. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.040.
- [39]. A. Veses, M. Aznar, I. Martínez, J.D. Martínez, J.M. López, M.V. Navarro, et al., Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts, *Bioresource Technoly* 162 (2014) 250–258. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.146.
- [40]. A. Demirbas, The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 591–597. doi:10.1016/j.fuproc.2007.01.010.
- [41]. Jahanshahi, S. Development of low-emission integrated steelmaking process. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2015, 1, 94-114
- [42]. ArcelorMittal BioFlorestas <<http://bioflorestas.arcelormittal.com>> [1 agosto 2017]

- [43]. Dingding Y., Hu Q., Wang D., Yang H., Wu C., Wang X., Chen H. "Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support". *Bioresource Technology*, 2016, 216
- [44]. Fassinou, W.F. Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 75-90
- [45]. Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chornet, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 201, 225-239
- [46]. P.A. Simell, J.B. Bredenberg, Catalytic purification of tarry fuel gas, *Fuel*, 1990, 69, 1219–1225
- [47]. Reddy, G.K., Smirniotis, P.G. *Water gas shift reaction: Research Developments and Applications*. Oxford, United Kingdom. Elsevier, 2015
- [48]. Directiva relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (2009/28/CE de 23 de abril de 2009). Parlamento europeo y del consejo de la Unión Europea
- [49]. Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis Handbook*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00001-5>
- [50]. de Marco, I. "Procesos Termoquímicos de Producción de Hidrógeno a Partir de la Biomasa" Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao, 2014.
- [51]. Strezov, V., Evans, T.J. *Biomass Processing Technologies*. Boca Raton, EEUU. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015
- [52]. Al Costa. (2013). *Biomasa y Biocombustibles*. ISBN: 978-84-96709-75-1. AMV Ediciones
- [53]. Sebastián Nogués, F., García-Galindo, D., Rezeau, A. (2010) *Energía de la Biomasa* (volumen I). Zaragoza, España. Prensas Universitarias de Zaragoza
- [54]. Abril, A. Navarro, E.A. (2012). *Obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica* ISBN: 978-84-15225-50-8.
- [55]. Li, L., Rowbotham, J. S., Christopher Greenwell, H., & Dyer, P. W. (2013). *An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion*. ISBN: 9780444538789

- [56]. Vignote Peña, S., Martínez Rojas, I. (2005). *Tecnología de la madera*. 3 ed. Madrid, España. Ediciones Mundi-Prensa
- [57]. D. Wang, S. Czernik, D. Montane, M. Mann, E. Chornet, Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507–1518.
- [58]. F. Pinto, R.N. André, C. Franco, H. Lopes, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement, *Fuel*. 88 (2009) 2392–2402. doi:10.1016/j.fuel.2008.12.012.
- [59]. C. Pfeifer, H. Hofbauer, Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier, *Powder Technology* 180 (2008) 9–16. doi:10.1016/j.powtec.2007.03.008.
- [60]. R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer, Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, *Energy Conversion and Management* 45 (2004) 995–1014. doi:10.1016/j.enconman.2003.08.016.
- [61]. Griessacher, T., Antrekowitsch, J. Steinlechner, E. “Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling”. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 39 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.043> > [consulta: 10 febrero 2018].
- [62]. Dalmau, J. “Los retos ¿irresolubles? del hidrógeno como combustible” *Coches.net*, 6 de Junio de 2016, <<http://www.coches.net/noticias/los-retos-del-hidrogeno>> [consulta: 10 febrero 2018].

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍA DE MINAS
Y ENERGÍAS

TRABAJO FIN DE GRADO

***INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA,
RAMPA DE CALENTAMIENTO Y
CATALIZADOR EN LA CALIDAD DE LOS
PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA
PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BIOMASA
FORESTAL EN RÉGIMEN CONTINUO***

DOCUMENTO 2- ANEXOS

Alumno/Alumna: Angulo Sainz de la Maza, Maria

Director/Directora (1): Caballero Iglesias, Blanca María

Curso: 2017-2018

Fecha: Bilbao, 23 de febrero de 2018

Índice de figuras

Figura 1. Esquema del horno de pirólisis	7
Figura 2. Esquema de la zona de alimentación	7
Figura 3. Esquema de la zona de alimentación (Alzado).....	8
Figura 4. Esquema de la zona de tratamiento.....	8
Figura 5. Vista general de la planta de tornillo con el capotaje	9
Figura 6. Tolva de alimentación.....	9
Figura 7. Aspas para remover la biomasa dentro de la tolva	10
Figura 8. Cámara de expansión	10
Figura 9. Horno de pirólisis cerrado.....	11
Figura 10. Horno de pirólisis abierto	11
Figura 11. Tornillo impulsor	12
Figura 12. Tornillo impulsor dispuesto en el horno de pirólisis	12
Figura 13. Tolva de recogida de charcoal vista desde abajo	13
Figura 14. Reactor de tratamiento de vapores.....	13
Figura 15. Tubo reactor de tratamiento de vapores.....	14
Figura 16. Tren de filtros (borboteadores).....	14
Figura 17. Torre doble de gel de sílice y carbón activado	15
Figura 18. Caudalímetro RITTER acoplado a la planta.....	15
Figura 19. Microcromatógrafo (μ GC).....	16
Figura 20. Baño de refrigeración LAUDA.....	16
Figura 21. Panel de herramientas	17
Figura 22. Bidón azul donde se almacena la biomasa para tamizar, dispuesto en el laboratorio de investigación (8M4).....	18
Figura 23. Tamices	18
Figura 24. Esquema de flujo del tamizado y las fracciones	19
Figura 25. Tolva de alimentación.....	20
Figura 26. Condensador superior (estado estacionario) e inferior (estado transitorio).....	20
Figura 27. Soporte metálico del cartucho (izquierda) y soporte con el filtro colocado (derecha)	21
Figura 28. Condensador superior y sus partes principales	21
Figura 29. Horno de tratamiento de vapores de pirólisis	22

Figura 30. Baño de refrigeración LAUDA.....	23
Figura 31. Borbotadores componentes del sistema de limpieza de los gases	24
Figura 32. Torre doble de gel de sílice y carbón activado	26
Figura 33. Detector de gases	27
Figura 34. Regulador de la manta calefactora.....	27
Figura 35. Interruptor de la campana de extracción.....	28
Figura 36. Controladores TOHO.....	29
Figura 37. Válvulas del agua de refrigeración del condensador inferior y de la tolva de alimentación Caudalímetro	29
Figura 38. Caudalímetro RITTER.....	31
Figura 39. Válvulas correspondientes al estado transitorio y estacionario	32
Figura 40. Válvula debajo del condensador inferior	32
Figura 41. Hoja de toma de datos de los ensayos de pirólisis	33
Figura 42. Icono del programa	34
Figura 43. Pantalla inicial del software	34
Figura 44. Icono para acceder a la configuración del baño de refrigeración en el programa ..	35
Figura 45. Ventana de configuración	35
Figura 46. Ventana de configuración	35
Figura 47. Icono del programa Process@	37
Figura 48. Ventana inicial del Process@	37
Figura 49. Ventana de los proyectos	37
Figura 50. Icono de cancelar (izquierda) e icono de aceptar (derecha).....	38
Figura 51. Diagrama de la planta en el software.....	38
Figura 52. Ventana para probar la comunicación	38
Figura 53. Método para abrir las sesiones.....	39
Figura 54. Tabla de configuración de las sesiones.....	39
Figura 55. Cambio de unidades de tiempo	40
Figura 56. Cargar ensayos ya rellenados.....	41
Figura 57. Tabla de un ensayo rellenada.....	41
Figura 58. Ventana de gráficos del programa	42
Figura 59. Cerrar el programa Process@	42
Figura 60. Edificio I	44

Figura 61. Edificio IIm.....	44
Figura 62. Plano de la zona de laboratorio del Edificio II	57
Figura 63. Bidones de residuos peligrosos de sólidos (izqda., fuente: haleco.es) y para líquidos (dcha, fuente: saga-residuos.com)	81
Figura 64. Etiqueta de identificación de residuos	82

Índice de tablas

Tabla 1. Numeración del panel de herramientas	17
Tabla 2. Características del refrigerador LAUDA	23
Tabla 3. Características del caudalímetro	30
Tabla 4. Configuración de las válvulas según el tiempo de ensayo	32
Tabla 5. Gases obtenidos en los canales 1 y 2	43
Tabla 6. Residuos generados en el laboratorio	79

CONTENIDO

ANEXO I: PLANTA DE PIRÓLISIS.....	7
1. Esquemas.....	7
2. Fotografías de la planta	9
ANEXO II: PLIEGO DE CONDICIONES	17
1. Preparación y carga de la biomasa en la planta.....	18
2. Preparación de los condensadores	20
3. Reactor de tratamiento de vapores	22
4. Preparación del equipo: Baño de refrigeración Lauda	23
5. Borbotadores o absorbedores del tren de filtros	24
6. Torre de gel de sílice y carbón activado.....	24
7. Detectores de gases, manta calefactora y extractor de gases	26
8. Controladores TOHO	28
9. Refrigeración de la tolva de alimentación y del condensador inferior.....	29
10. Válvulas del estado estacionario y transitorio	31
ANEXO III: HOJA DE DATOS	33
ANEXO IV: SOFTWARE DE ADQUISICIÓN DE DATOS.....	34
1. Configuración del baño LAUDA	34
2. Configuración del ensayo.....	37
3. 490 GC	42
ANEXO V: RECURSOS MATERIALES E INSTALACIONES	44
ANEXO VI: NORMATIVA DE SEGURIDAD.....	47
1. Aspectos generales de seguridad.....	47
2. Aspectos generales propios en el laboratorio de investigación de Combustibles	51
3. Plan de actuación frente a una emergencia de la Escuela de Ingeniería de Bilbao.....	54
4. Plan de actuación frente a un accidente	55

5. Plano de la zona del laboratorio y servicios de seguridad detallados	57
ANEXO VII: FICHA DE SEGURIDAD DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS	58
1. Argón.....	58
2. Dióxido de carbono	60
3. Etano.....	62
4. Etileno	64
5. Hidrógeno.....	66
6. Hidrógeno industrial.....	68
7. Metano.....	71
8. Monóxido de carbono.....	73
9. Nitrógeno.....	75
10. Tetrahidrofurano	77
ANEXO VIII: GESTIÓN DE RESIDUOS	79

ANEXO I: PLANTA DE PIRÓLISIS

A continuación, se expone de manera esquemática y visual el funcionamiento de la planta y las partes y elementos que la componen, así como ciertas fotos tomadas de la planta real.

1. Esquemas

Zona del horno

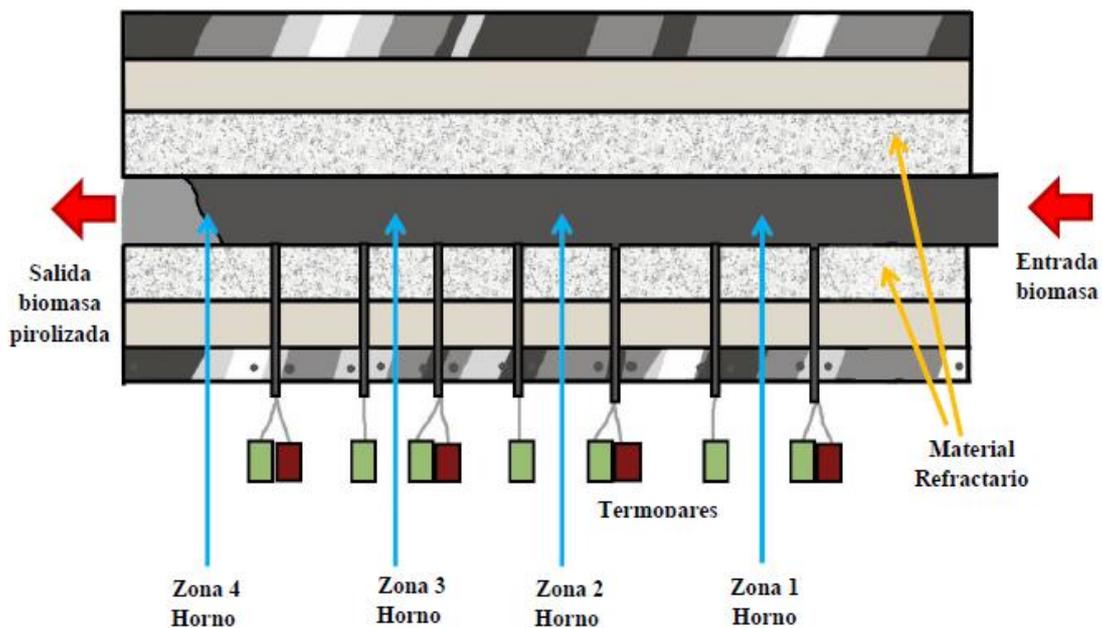


Figura 1. Esquema del horno de pirólisis

Zona de alimentación: PLANTA

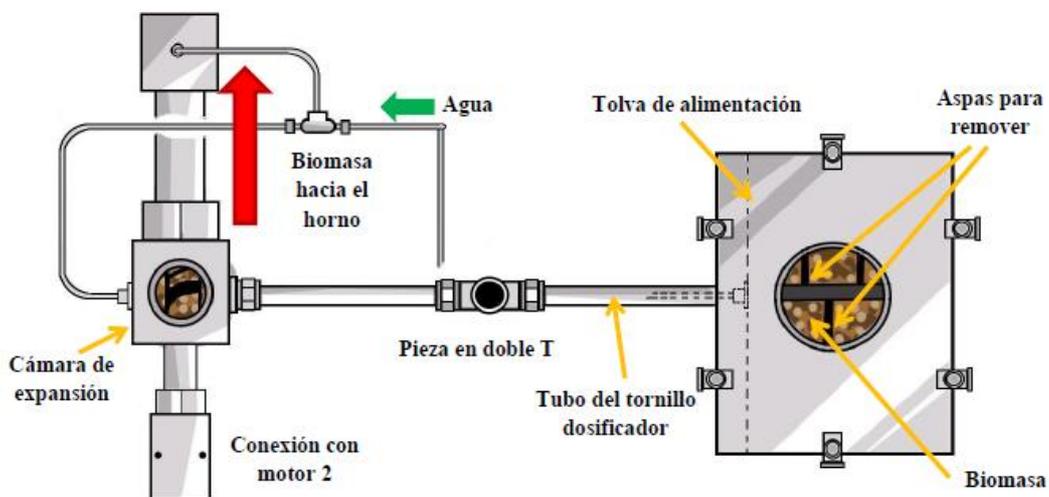


Figura 2. Esquema de la zona de alimentación

Zona alimentación: ALZADO

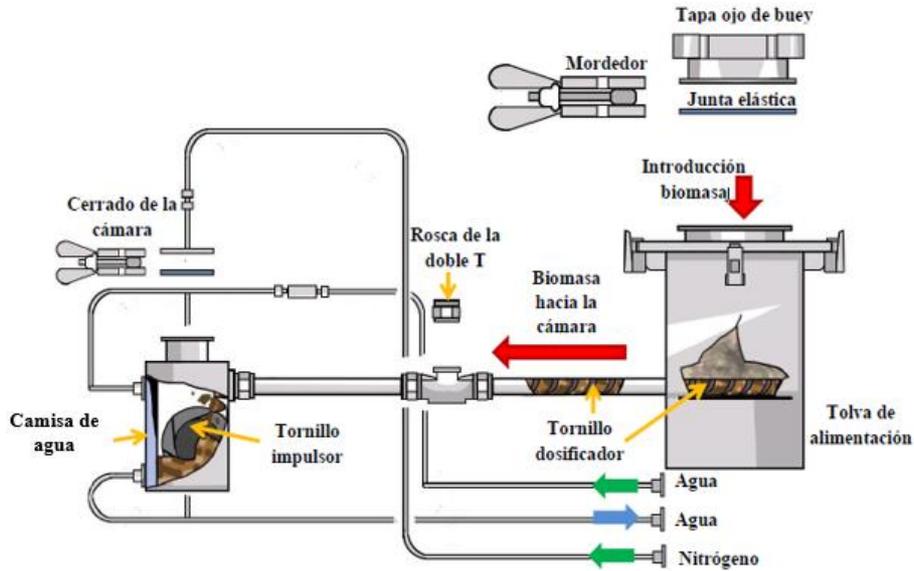


Figura 3. Esquema de la zona de alimentación (Alzado)

Zona de tratamiento

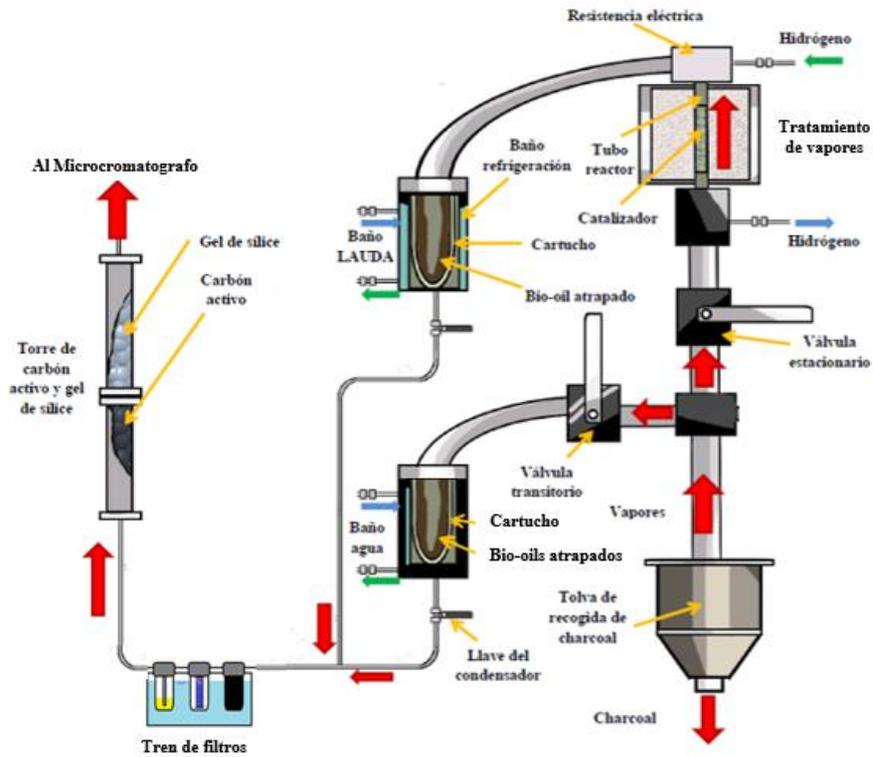


Figura 4. Esquema de la zona de tratamiento

2. Fotografías de la planta



Figura 5. Vista general de la planta de tornillo con el capotaje



Figura 6. Tolva de alimentación



Figura 7. Aspas para remover la biomasa dentro de la tolva



Figura 8. Cámara de expansión



Figura 9. Horno de pirólisis cerrado



Figura 10. Horno de pirólisis abierto



Figura 11. Tornillo impulsor



Figura 12. Tornillo impulsor dispuesto en el horno de pirólisis



Figura 13. Tolva de recogida de charcoal vista desde abajo



Figura 14. Reactor de tratamiento de vapores



Figura 15. Tubo reactor de tratamiento de vapores

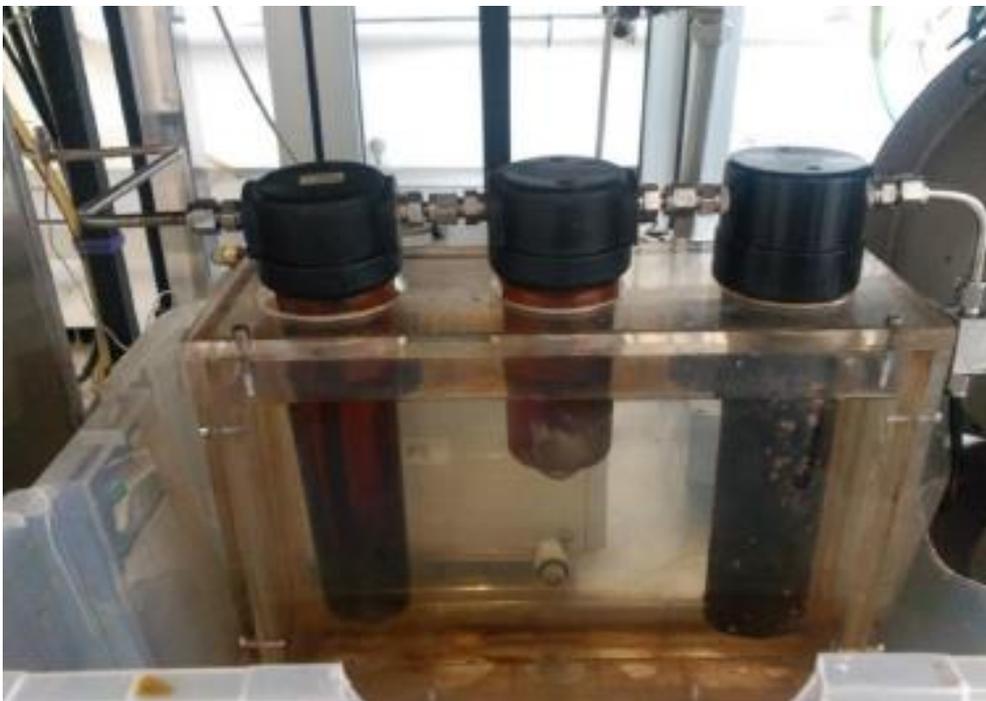


Figura 16. Tren de filtros (borboteadores)



Figura 17. Torre doble de gel de sílice y carbón activado



Figura 18. Caudalímetro RITTER acoplado a la planta



Figura 19. Microcromatógrafo (μ GC)



Figura 20. Baño de refrigeración LAUDA

ANEXO II: PLIEGO DE CONDICIONES

En este anexo se expone de manera detallada cómo se realiza la correcta puesta a punto de la planta de pirólisis para un ensayo.

El laboratorio dispone de herramientas (Figura 21. Panel de herramientasFigura 21) suficientes como para realizar toda la puesta en marcha de la planta.



Figura 21. Panel de herramientas

Tabla 1. Numeración del panel de herramientas

Herramienta	Número	Herramienta	Número
Tijeras	1	Lima	11
Llave inglesa pequeña	2	Nivelador	12
Alicates	3	Llaves Allen	13
Alicates	4	Cuter y calibre	14
Pinzas	5	Cronómetro y metro	15
Cortatubos	6	Martillo	16
Papel de lija	7	Destornilladores	17
Cinta americana	8	Llaves (mm)	18
Teflón y celo	9	Llaves (pulgadas)	19
Llave inglesa grande	10		

1. Preparación y carga de la biomasa en la planta

Lo primero que hay que hacer, como ya se ha explicado con anterioridad, es secar la biomasa hasta que alcance la humedad de equilibrio con el ambiente del laboratorio y almacenarla en bidones azules en el almacén (8M5), a excepción de un bidón que se deja en el laboratorio de investigación (8M4) para tener un rápido acceso a él, correctamente etiquetado.



Figura 22. Bidón azul donde se almacena la biomasa para tamizar, dispuesto en el laboratorio de investigación (8M4)

La biomasa se tamiza para conseguir una fracción de biomasa con un tamaño comprendido entre 0,5 mm y 2 mm. Para ello, se utilizará un sistema de tamizado de 3 tamices: tamiz de fondo, tamiz de 0,5 mm y tamiz de 2 mm. En la parte inferior se dispondrá el tamiz de fondo y encajado encima el resto (por orden creciente de tamaño) quedando el de 2 mm en la parte superior (Figura 23).

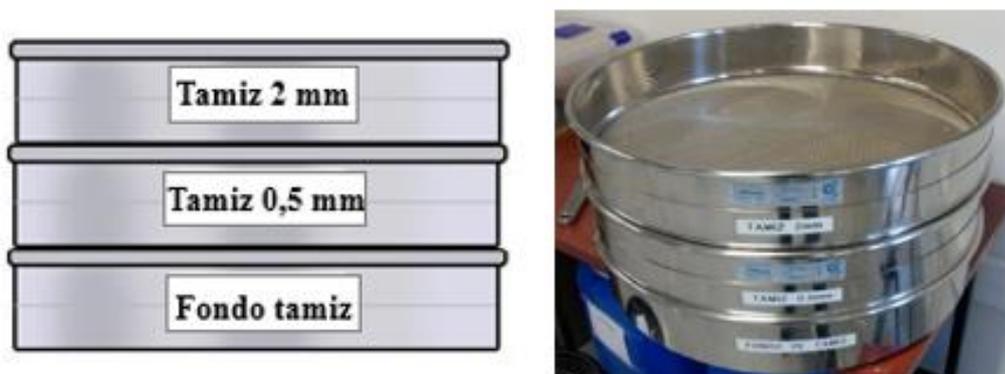


Figura 23. Tamices

Para llevar a cabo el tamizado de la biomasa se vierte sobre el tamiz superior la biomasa sacada directamente del barril donde se almacena y se agita con cuidado enérgicamente, sin utilizar cantidades elevadas para evitar atascos o saturación de los tamices.

Tras el proceso de tamizado se obtienen tres fracciones (Figura 24):

- Fracción superior a 2 mm (biomasa residual de gran tamaño que queda sobre el tamiz superior de 2 mm). Esta fracción puede eliminarse, no tiene utilidad.
- Fracción inferior a 0,5 mm (biomasa y polvo que queda en el tamiz de fondo). Esta fracción también puede eliminarse).
- Fracción media comprendida entre 0,5 mm y 2 mm (fracción de biomasa que queda sobre el tamiz intermedio). Esta fracción será la que sirve de alimentación.

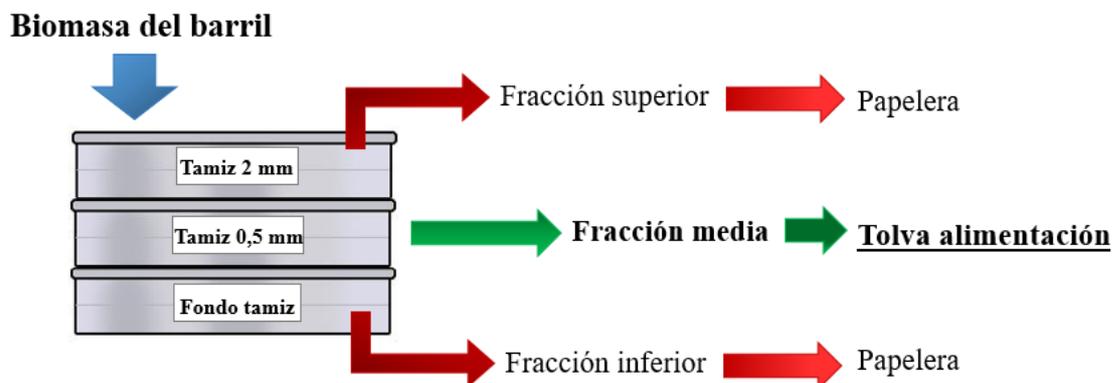


Figura 24. Esquema de flujo del tamizado y las fracciones

La biomasa que se va a utilizar en el ensayo se vierte en la tolva de alimentación de la planta, con ayuda de un embudo, después de haber sido pesada en la balanza. *El peso se anota en la hoja del ensayo junto a “cantidad (g)” en gramos.* Se utiliza una cantidad aproximada de 400-450 gramos, para que haya alimentación durante todo el ensayo, ya que no se puede añadir más una vez haya empezado, por lo que en tal caso habría que abortar el ensayo. Tras añadir la cantidad necesaria de biomasa se tapa la tolva de manera que quede cerrado herméticamente y evitar de esta forma la posible entrada de oxígeno.



Figura 25. Tolva de alimentación

2. Preparación de los condensadores

Primeramente, se deben pesar los dos cartuchos de fibra de vidrio antes de meterlos en los dos condensadores (inferior y superior) que componen la planta. *Se anota el peso de los cartuchos en la hoja del ensayo junto a “Condensador 1_o (inf)(g)” y “Condensador 2_o (sup)(g)” en gramos, según donde se vaya a colocar cada uno. El 1 corresponde al inferior y el 2 al superior.* El condensador inferior corresponde al estado transitorio mientras que el superior al estado estacionario.

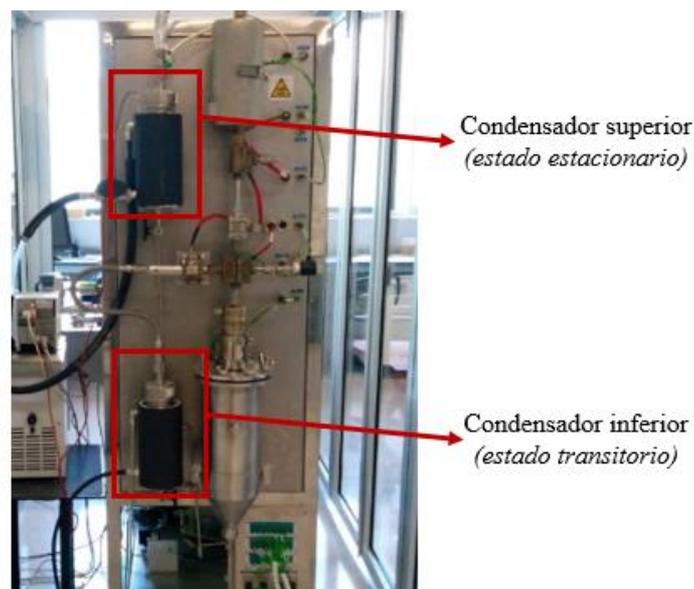


Figura 26. Condensador superior (estado estacionario) e inferior (estado transitorio)

A la hora de introducir los cartuchos es preciso evitar mancharlos y tocarlos con los guantes manchados de grasa y cualquier otro elemento que los pueda contaminar. Los cartuchos se colocarán en el soporte metálico que irá introducido en el condensador.



Figura 27. Soporte metálico del cartucho (izquierda) y soporte con el filtro colocado (derecha)

Para colocar el cartucho en el condensador es necesario soltar la rosca grande que mantiene cerrados los condensadores en la planta (rosca grande exterior, Figura 28) y tras ello, con ayuda de un destornillador, separar cuidadosamente el soporte metálico del cartucho de la pieza superior de la tubería y la pieza de goma negra de encima (Figura 28). Ha de tenerse cuidado, ya que puede caer una pequeña cantidad de líquido al hacer esta operación.

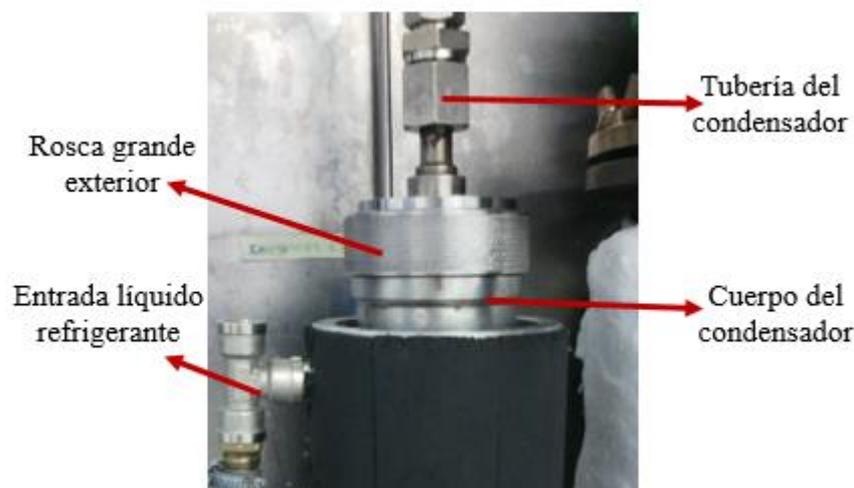


Figura 28. Condensador superior y sus partes principales

Sin embargo, el condensador superior necesita que se suelte la tubería que llega hasta él desde el horno de tratamiento de los gases. Abrir el horno, y con las llaves necesarias desenroscar la rosca superior que está alrededor del tubo y que se halla situada inmediatamente encima del horno. Una vez aflojada, caerá hasta la parte inferior por su propio peso; a partir de este

momento se puede mover la tubería del condensador superior y abrirlo normalmente como si del inferior se tratara.

Una vez los cartucho se introducen junto con el soporte en el condensador, con cuidado de que no se deterioren ya que son muy sensibles, se procede a montar de nuevo los condensadores siguiendo el proceso inverso.

Se debe alinear cuidadosamente el soporte metálico, la goma negra y la pieza superior, de manera que al cerrar la rosca grande no se dañe la goma; si al cerrar la rosca exterior se nota cierta resistencia, no forzar y revisar de nuevo la alineación de los elementos. Cuidado: montar con precaución la pieza superior para evitar que aplaste o dañe las paredes del cartucho de condensación (lo más alineadas posibles).

3. Reactor de tratamiento de vapores

Antes de cerrar el condensador superior (mantenerlo abierto para facilitar colocar el tubo reactor del tratamiento de vapores en su lugar), se coloca el reactor en el interior del horno (reactor de tratamiento de vapores). Se ha de hacer con el horno abierto para ajustar las roscas poco a poco de manera que encajen correctamente. Una vez que ambas roscas y el condensador superior están en su lugar, cerrar todo correctamente. Cerrar el condensador manualmente y las roscas del tubo con ayuda de las llaves adecuadas (herramientas número 10 y 19).

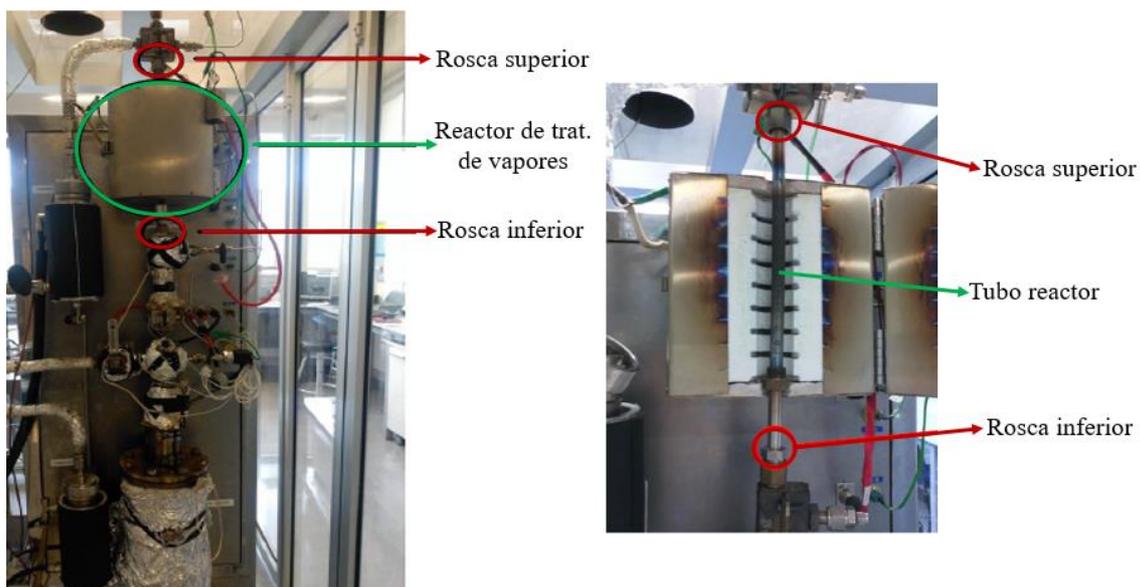


Figura 29. Horno de tratamiento de vapores de pirólisis

4. Preparación del equipo: Baño de refrigeración Lauda

El baño de refrigeración LAUDA se encarga de enfriar el condensador superior. Primero, antes de llevar a cabo el ensayo de pirólisis, se acude al LAUDA colocado en la planta y se activa el interruptor gris de On/Off (Figura 30). El baño contiene una mezcla de 50 % agua y 50% etilenglicol. Con esta mezcla se pueden alcanzar temperaturas del orden de los -2 °C.

Como ya se ha indicado, en la planta hay dos condensadores, el condensador superior, el que se usa durante la etapa estacionaria, en el que su refrigeración se controla mediante el equipo de refrigeración lauda por medio del programa Wintherm_Plus, en el cual se puede regular la temperatura del baño de refrigeración y la potencia de la bomba. A continuación, se muestra una tabla con las características técnicas del refrigerador:

Tabla 2. Características del refrigerador LAUDA

Características del refrigerador LAUDA	
Rango de temperatura de operación (°C)	-20 ... 200
Rango de temperatura ambiente (°C)	5 ... 40
Bomba	Bomba de presión de 5 escalones
Máximo caudal (l/min)	17
Máximo presión de descarga (bar)	0,4
Características de seguridad	Apropiado para líquidos inflamables y no inflamables



Figura 30. Baño de refrigeración LAUDA

Se enciende el ordenador portátil colocado sobre la mesa de operaciones, que será quien controle el LAUDA mediante software. Se abre el programa Wintherm_Plus situado en el escritorio (Anexo IV: Software de adquisición de datos).

5. Borboteadores o absorbedores del tren de filtros

Los tres borboteadores que componen el tren de filtros para eliminar partículas extrañas de los gases se colocan en el interior de un recipiente lleno de agua con hielos (las cubiteras están en el congelador del almacén (8M3). El primer borboteador o matraz de expansión está vacío, el segundo tiene isopropanol en su interior, que habrá que llenar según sea necesario, ya que durante el ensayo se evapora. El tercero es un filtro mecánico. Los dos primeros borboteadores del tren de filtros, es decir el componente 12 y 13 de la Tabla 2. Componentes de la planta del Apartado 4.1. Descripción de la planta de pirólisis, se han de pesar con la balanza y anotar su valor.

Las roscas de los borboteadores se orientan en su posición correcta y se cierran con las llaves adecuadas (herramientas número 18 y 19).

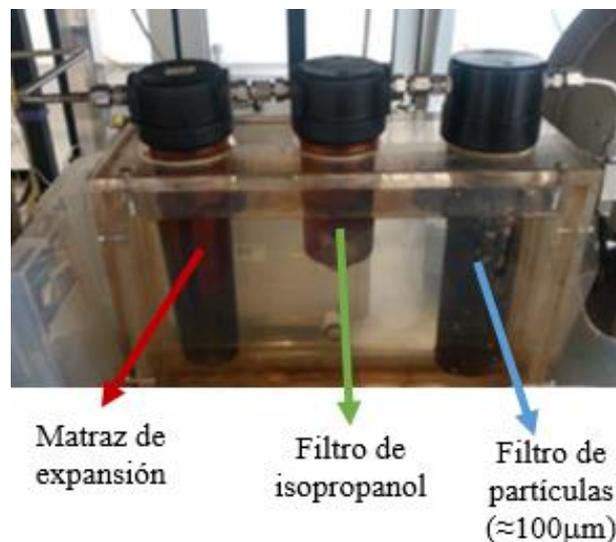


Figura 31. Borboteadores componentes del sistema de limpieza de los gases

6. Torre de gel de sílice y carbón activado

La torre tiene dos zonas, la parte superior se llena de gel de sílice y la inferior de carbón activo. Su función es retener productos volátiles tales como vapor de agua, por lo que para su regeneración se almacena, mientras no se esté utilizando, en el interior de una estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$

que se encuentra en el laboratorio de combustibles 8M3. La estufa se abre con ayuda de unos guantes especiales que se encuentran al lado de la misma. Se saca el vaso de gel de sílice y el vaso de carbón activo, se cierra la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente hasta que sea posible manipularlo con los guantes normales de laboratorio. Una vez enfriados se llevan al laboratorio inicial.

Si la torre de gel y carbón está llena (aún conserva el gel y carbón de un ensayo anterior) lo primero será pesarla en la balanza y *anotar su peso en la hoja de experimento junto a “Torre carbón activo/sílica f (g)”, en gramos.* Después se abre la torre y se vierte con cuidado el contenido sobre un papel extendido o sobre un vaso vacío. SIN MEZCLAR EL GEL Y EL CARBÓN. Una vez realizado, se introduce el nuevo gel y carbón desde los vasos sacados previamente de la estufa al interior de la torre en la zona correspondiente a cada uno con la ayuda de un embudo. Se llena de manera casi total pero que permita cerrar la torre sin forzar los elementos mecánicos de ella al cerrarla.

Si la torre está vacía (ya se ha vaciado en otro momento previo), rellenarla con nuevo gel y carbón de la misma forma descrita anteriormente.

Una vez rellenada, se pesa la columna en la balanza y se apunta el peso en la hoja de experimentos junto a “Torre carbón activo/ sílica o (g):”, en gramos.

Tras esto, se procede a cerrar las roscas. Para abrir y cerrar las roscas de la torre de sílice es necesaria la ayuda de un banco de trabajo, así como la de las llaves (herramientas 18 y 19).

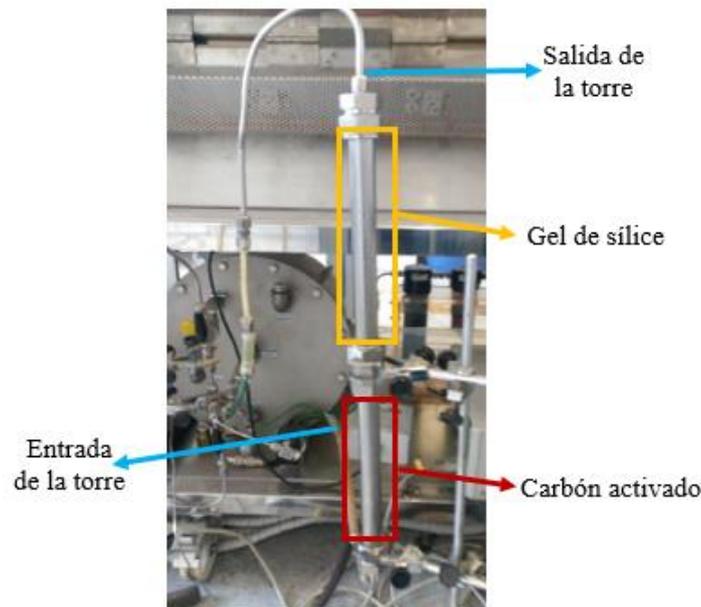


Figura 32. Torre doble de gel de sílice y carbón activado

7. Detectores de gases, manta calefactora y extractor de gases

Detector de gases

Encender el detector de hidrógeno y CO pulsando el botón POWER MODE; se emitirá un pitido. Esperar a que se cargue y emita otros dos pitidos más, momento en el que sale una pantalla con diferentes parámetros: CH_4 %LEL, OXY vol% y CO ppm. Para tararlo en aire limpio, mantener el botón AIR pulsado, continuar con el botón pulsado mientras salga el mensaje HOLD AIR, soltarlo al salir el mensaje RELEASE AIR. El detector está tarado. Colocarlo sobre la planta entre el horno y la tolva de alimentación.

Si hubiese alguna fuga de los gases mencionados (es capaz de detectar concentraciones de ppm) el detector comenzaría a pitar. A más concentración el pitido es más rápido.



Figura 33. Detector de gases

Manta calefactora

Para encender la manta calefactora, acudir al regulador de la manta situado en la planta junto al LAUDA y establecer la potencia (indicado con “% POTENCIA”) al 50% (Figura 34).



Figura 34. Regulador de la manta calefactora

Extractor de gases

Abrir la extracción de gases del interruptor situado en la pared levantando la tapa protectora de plástico; al hacerlo debe encenderse una luz blanca en el interruptor (Figura 35).



Figura 35. Interruptor de la campana de extracción

8. Controladores TOHO

A través de los 3 controladores TOHO se pueden observar los parámetros de la planta de pirólisis durante el ensayo (las distintas temperaturas, presión y potencia de los motores). Además, es necesario que estén encendidos para que los datos lleguen correctamente a los ordenadores donde se muestran y se almacenan todos los datos del ensayo. Los 3 se encienden con un interruptor situado en la parte trasera.

Cada display del controlador tiene una placa identificativa con la magnitud que mide:

“MOTOR-01/02” corresponde a las potencias del motor, “PRESIÓN” corresponde a la presión de funcionamiento de la planta y “TIC/TIA” a las temperaturas, siendo el número inferior el establecido y el superior el valor real en el que se encuentra. La presión máxima establecida es de 500 mbar, lo cual significa que, si se alcanza dicha presión, una bomba de seguridad se activará automáticamente para despresurizar la planta.

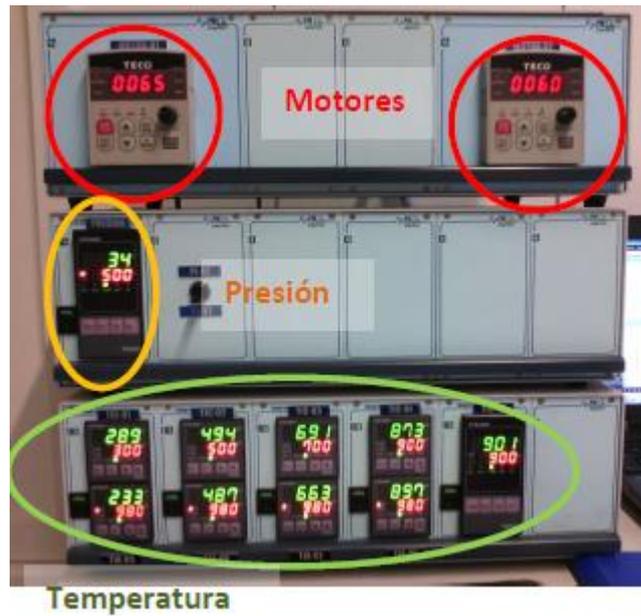


Figura 36. Controladores TOHO

9. Refrigeración de la tolva de alimentación y del condensador inferior

La refrigeración del condensador inferior y de la tolva de alimentación consiste en dos llaves de agua que se encuentran en la pared izquierda junto a la planta. Estas permiten el paso del agua de la red, para lo que es necesario abrirlas y dejar que fluya el agua de la red a lo largo de todo el ensayo. Abrir las llaves rojas grandes al máximo, las llaves rojas pequeñas dejarlas como están, tal y como se muestran en la Figura 37.



Figura 37. Válvulas del agua de refrigeración del condensador inferior y de la tolva de alimentación
Caudalímetro

El caudalímetro es un equipo, colocado a la salida de la planta, que mide el caudal de los gases que ya han pasado a lo largo de la planta de pirólisis. Sin tener en cuenta las posibles fugas o cualquier otro fallo, todos los gases pasan a través del caudalímetro, por tanto, es posible conocer el volumen de gases que se han producido a lo largo de todo el ensayo. El valor instantáneo del caudal y el caudal total que ha pasado a través de éste se puede ver en el propio caudalímetro y en el programa process@ del ordenador, donde además de manera numérica también se puede observar gráficamente.

El preciso controlador y vigilar el nivel de agua del caudalímetro, que éste sea el adecuado. Para ello, se ha de asegurar que el nivel del Caudalímetro RITTER se encuentra casi rebosante mirando el desagüe del *Filling Level Indicator*. Para ello se abre la válvula de debajo del desagüe y el tapón del *Filling nozzle* y se comprueba que el nivel del agua es casi rebosante sin llegar a desbordarse. En caso contrario, se vierte agua hasta que el nivel esté casi rebosante. Se cierra el tapón del *Filling nozzle* y la válvula del *Filling Level Indicator*.

En la Tabla 3 se recogen las características técnicas del caudalímetro.

Tabla 3. Características del caudalímetro

Características del caudalímetro	
Tipo	TG 3
Caudal mínimo (l/h)	6
Caudal máximo (l/h)	360
Caudal estándar (l/h)	300
Máxima presión admisible (mbar)	500
Mínima división del caudal (l)	0,02
Capacidad del tambor (l)	3



Figura 38. Caudalímetro RITTER

10. Válvulas del estado estacionario y transitorio

Según el momento del ensayo es preciso abrir el estado transitorio o el estacionario. El estado transitorio se sitúa al principio hasta que se estabilizan los parámetros y después de terminar el ensayo para el vacío de la planta y el enfriamiento. Entre los estados transitorios se pone el estado estacionario. Para poner un circuito o el otro hay que mover las llaves poniéndolas en la posición correcta.

Para el transitorio debe de estar abierta la válvula del transitorio del siguiente circuito y la válvula que hay debajo del condensador inferior, y cerradas, la válvula del estacionario y la del condensador superior. Para que los vapores circulen por el circuito estacionario debe ser al revés, tiene que estar abierta la válvula del estacionario y la de debajo del condensador superior, y cerrada la válvula del transitorio y la de debajo del condensador inferior. Todo esto está recogido en la Tabla 4.

Para que una válvula esté cerrada, debe estar la manilla perpendicular al tubo o conducto en el que se encuentra; si se encuentra paralela, está abierta (deja pasar el fluido).

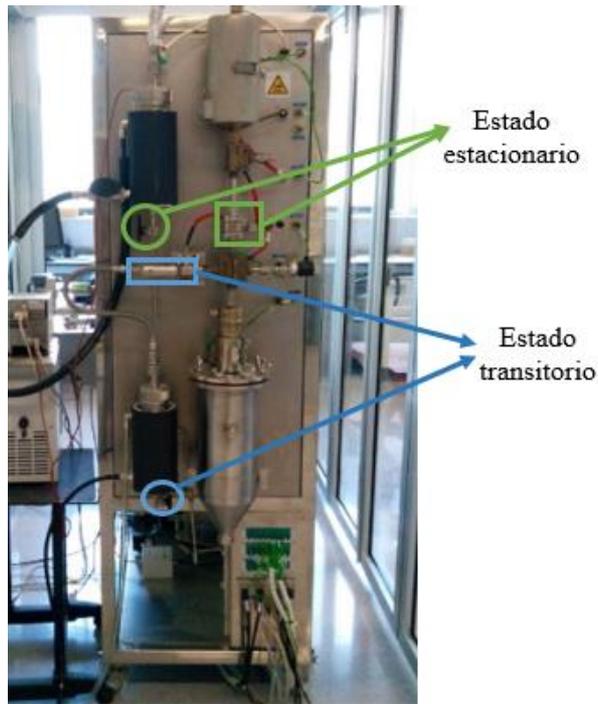


Figura 39. Válvulas correspondientes al estado transitorio y estacionario



Figura 40. Válvula debajo del condensador inferior

Tabla 4. Configuración de las válvulas según el tiempo de ensayo

	Válvula que lleva a		Válvula debajo de	
	Condensador inferior	Horno de tratamiento	Condensador inferior	Condensador superior
Régimen transitorio	Abierta	Cerrada	Abierta	Cerrada
Régimen estacionario	Cerrada	Abierta	Cerrada	Abierta

ANEXO III: HOJA DE DATOS

En el presente anexo se muestra la hoja de datos en la que son recogidos manualmente y anotados todos los parámetros que conciernen a los ensayos, tanto de las variables de operación y productos obtenidos, como de la materia prima introducida y la identificación y tipología del ensayo.

ENSAYO:	
FECHA:	
Biomasa	Tratamiento vapores
tipo:	sin tratamiento
tamaño part (mm):	tratamiento térmico ()
cantidad (g):	catalizador ()
Condensador 1º (inf) (g):	T _m cond (°C):
Condensador 2º (sup) (g):	
Torre carbón activo/ sílica _o (g):	
Borboteador 1 _o (g):	Borboteador 2 _o (g):
TIC01 (°C)	TIC12 (°C)
TIC02 (°C)	TIC13 (°C)
TIC03 (°C)	TIC16 (°C)
TIC04 (°C)	TIC17 (°C)
Tornillo 1 (%)	Caudal (g/h):
Tornillo 2 (%)	t residencia & transitorio (min):
	/
Volumen de gas (L):	Charcoal (g)
Caudal medio (L/min):	Condensador 1 (g)
Presión media (mbar):	Condensador 2 (g)
Temperatura media (°C):	Biomasa no pir. (g)
Borboteador 1 _f (g):	Borboteador 2 _f (g):
Torre carbón activo/ sílica _f (g):	
Incidentes y observaciones:	

Figura 41. Hoja de toma de datos de los ensayos de pirólisis

ANEXO IV: SOFTWARE DE ADQUISICIÓN DE DATOS

El presente anexo tiene como objetivo explicar el funcionamiento del software de control del baño de refrigeración LAUDA del condensador superior (tras el horno de tratamiento de vapores) y del software Process@ que controla la planta, así como recoger las características del programa 490 GC.

1. Configuración del baño LAUDA

Lo primero que ha de hacerse es encender el baño LAUDA del interruptor On/Off que tiene en su controlador. Una vez hecho, encender el ordenador portátil y en el escritorio, abrir el programa “Wintherm_Plus”.



Figura 42. Icono del programa

Una vez cargado se abrirá una pantalla como la siguiente:

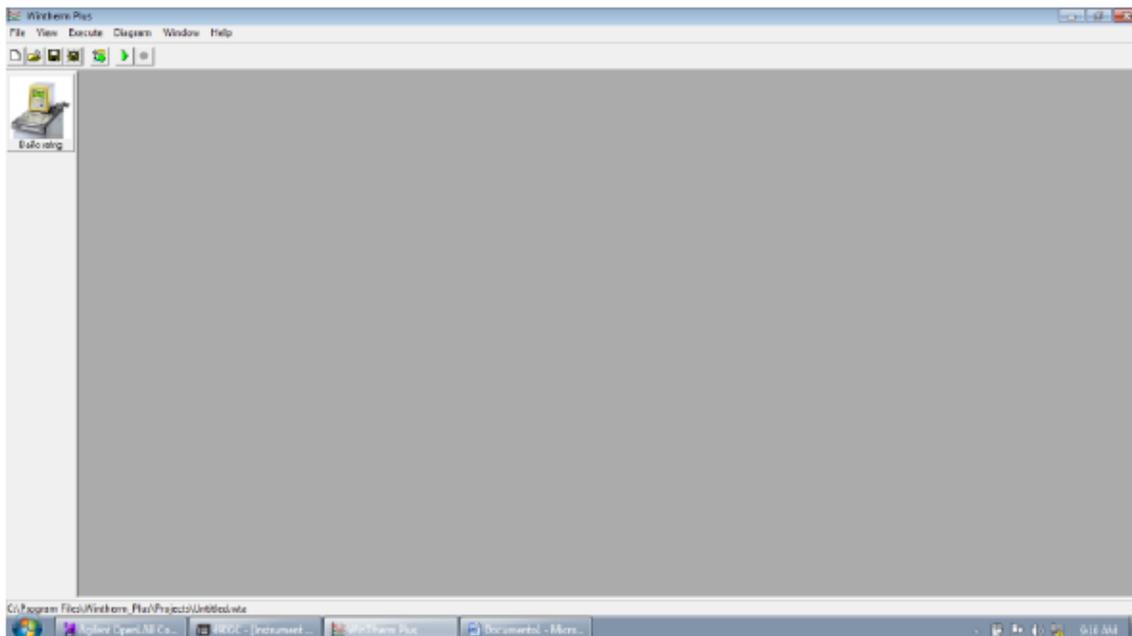


Figura 43. Pantalla inicial del software

Clickar en el icono del baño LAUDA situado a la izquierda en la pantalla, para acceder a la configuración del baño LAUDA y sus parámetros para el ensayo:



Figura 44. Icono para acceder a la configuración del baño de refrigeración en el programa

Si el baño LAUDA no está encendido o existe cualquier problema, se abrirá un mensaje de error como el siguiente; acudir al baño para comprobar el problema o encenderlo:

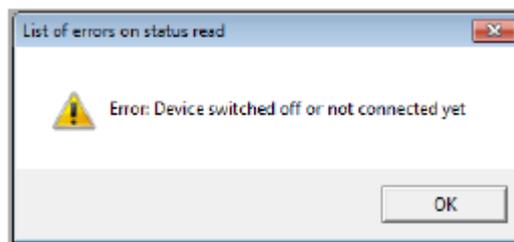


Figura 45. Ventana de configuración

En caso contrario se abrirá una ventana como la siguiente:

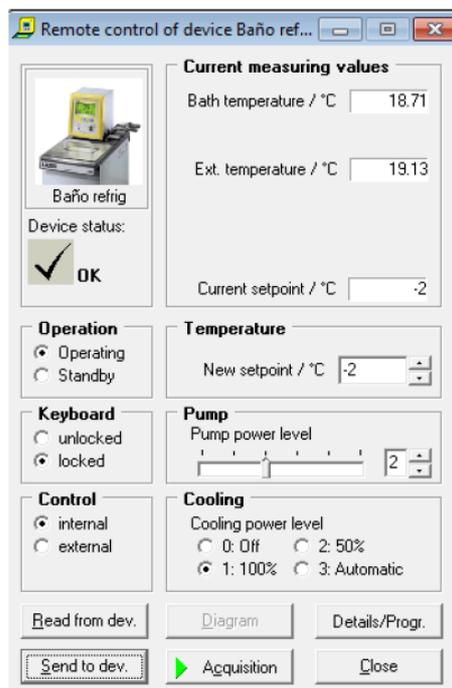


Figura 46. Ventana de configuración

Parámetros:

- Bath temperature / °C: temperatura a la que se encuentra el baño de refrigeración.
- Ext. Temperature/ °C: temperatura a la que se encuentra el ambiente en la zona del condensador.
- Current setpoint / °C: temperatura de enfriamiento para la que el baño está configurado.
- New set point / °C: para configurar una nueva temperatura de enfriado en el programa.
- Pump power level: potencia de la bomba que mueve el líquido de refrigeración del baño.
- Cooling power level: potencia de enfriado del baño.

Funciones:

- Send to device: mandar y guardar las nuevas configuraciones y modificaciones realizadas al baño para que trabaje en estas nuevas condiciones.
- Diagram: muestra el diagrama de temperaturas en tiempo real en el programa, en el que viene representado la temperatura del baño y la temperatura meta que se establece de enfriamiento. Sólo se puede hacer después de clickar en Acquisition.
- Acquisition: el programa tomará datos de temperaturas del baño de refrigeración y los guarda en el ordenador, además de poder representarlos en tiempo real con la función diagram.
- Close: cerrar la ventana de configuración.

Establecer el set point del baño en -5°C (*new setpoint*), la potencia de enfriado en 100% (*Cooling power level*) y la potencia de la bomba (*Pump power level*) en 1. Clickar en “Send to device” para que surtan efecto los cambios.

Cuando el ensayo pase de transitorio a estacionario, subir la potencia de la bomba a 2 (*Pump power level*), clickar en “Send to device” y acudir al condensador superior para comprobar que el refrigerante no se derrama; en caso contrario, jugar con la válvula que se halla debajo.

Clickar en “Acquisition” y tras indicarle la ruta dentro del ordenador donde guardar los datos que tome, pulsar en “Diagram” ahora disponible.

La temperatura del condensador debe mantenerse en todo momento superior a 0°C , alrededor de los 2°C para evitar atascos por congelación de determinados líquidos.

2. Configuración del ensayo

Programar los parámetros y tiempos del ensayo de la planta, llevándolo a cabo con el software Process@. Encender el ordenador de mesa situado en la mesa de operaciones a la izquierda.

Abrir el programa Process@ situado en el escritorio del ordenador.

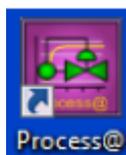


Figura 47. Icono del programa Process@

Se abrirá una nueva ventana, que será necesario dejarla cargando unos momentos hasta que se pueda operar con ella:



Figura 48. Ventana inicial del Process@

Clickar en "Project" y a continuación en "Open Project", se abrirá una ventana en la que se seleccionará "PPI202 CAMBRA".

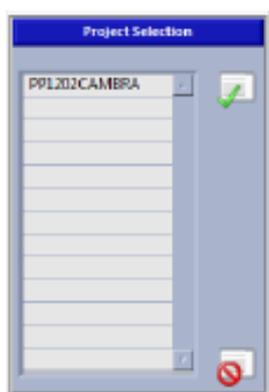


Figura 49. Ventana de los proyectos

El programa utiliza dos iconos determinados para aceptar/cancelar órdenes, que se utilizarán para todas las acciones futuras que hagamos:



Figura 50. Icono de cancelar (izquierda) e icono de aceptar (derecha)

Una vez abierto el proyecto, saldrá una ventana con un diagrama de variables de la planta de pirólisis, con las temperaturas y todas las presiones de los controladores TOHO situadas sobre las figuras de los elementos de la planta:



Figura 51. Diagrama de la planta en el software

Se comprobará que los controladores TOHO funcionan correctamente y están debidamente conectados al ordenador, para ello se clicka en “*project*”, “*Communication*”. En la ventana abierta, clickar en el icono “*Test*”, se emitirá un mensaje “*Serial commincation OK*”, lo cual quiere decir que todo está debidamente conectado.



Figura 52. Ventana para probar la comunicación

Una vez realizado esto, clickar en “*Sessions*” y “*Config. sessions*”:



Figura 53. Método para abrir las sesiones

Se abrirá la venta de configuración de las sesiones en blanco (las celdas sin rellenar):

Session Table		Session Time Units									
Test Time		Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8	Session 9	Session 10
00:00:00 - Days 01	Alias	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8	Session 9	Session 10
	Description	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	SessionTime (sec)										
	Conditional Jump?	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Control Parameter										
	Operator										
	Value										
	Next Session #	End	End	End	End	End	End	End	End	End	End
<input type="checkbox"/> SHOW ALL	<input checked="" type="checkbox"/> GWM	VD40									
<input checked="" type="checkbox"/> RUN	<input checked="" type="checkbox"/> PIC	SV1									
<input checked="" type="checkbox"/> STOP	<input checked="" type="checkbox"/> QIC01	SV									
<input checked="" type="checkbox"/> VIEW	<input checked="" type="checkbox"/> QIC01	R									
<input type="text" value="1"/>	<input checked="" type="checkbox"/> QIC02	SV									
<input checked="" type="checkbox"/> LAUNCH	<input checked="" type="checkbox"/> QIC02	R									
	<input checked="" type="checkbox"/> RESET	VW9									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC01	SV1									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC02	SV1									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC03	SV1									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC04	SV1									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC12	SV									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC13	SV									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC14	SV1									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC16	SV									
	<input checked="" type="checkbox"/> TIC17	SV									
	<input checked="" type="checkbox"/> TOTALIZER	VD19									

Figura 54. Tabla de configuración de las sesiones

- **Session:** cada columna representa una parte del ensayo o intervalo de tiempo del ensayo.
- **GWM:** mide el caudal en L/min. No hay que escribir nada en estas celdas.
- **PIC:** establece la presión máxima en mbar a partir de la cual actúa la bomba de vacío de seguridad (establecer 500 normalmente).
- **QIC:** establece el funcionamiento de los motores del tornillo de alimentación (QIC01) y el del reactor (QIC02). El parámetro SV establece la potencia de los tornillos en % y la celda R establece si el tornillo funciona (escribir 1) o si no funciona (0).
- **RESET:** reinicia la adquisición de datos del programa. Se escribe 1 (reinicia a 0 los datos) en la sesión 1 y 0 (no reinicia) en las demás.

- **TIC:** las temperaturas de las distintas partes de la planta.
- **TOTALIZER:** mide el volumen total de gas generado en L (litros). Es importante escribir 1 en la primera sesión y dejar el resto vacías.
- **Next Session #:** aquí deberá estar escrito la sesión a la que pasará el programa una vez que acabe la sesión que está en esta columna. Por ejemplo, que pase a la sesión 3 directamente tras acabar la 1. Si pone END, significa que es la sesión final del ensayo.
- **Session time (sec):** es el tiempo que dura cada sesión, por defecto viene en segundos pero en “*Session time units*” puede cambiarse a minutos (más cómodo):

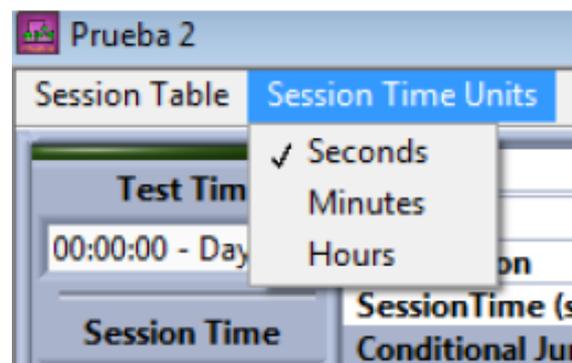


Figura 55. Cambio de unidades de tiempo

- **RUN:** iniciar el ensayo.
- **STOP:** parar la sesión actual, no recomendable.
- **Launch:** cambiar de la sesión actual a la que se especifique en la casilla situada encima (escribir la sesión a la que se quiere pasar).

Existen tablas y ensayos ya configurados, que serán los que se utilicen, así que no es necesario rellenar las tablas enteras.

Para cargar las tablas ya hechas, clickar en “*Session table*” y “*Load table*”, en la nueva ventana elegir el ensayo que se quiera realizar, la tabla vendrá ya con valores:

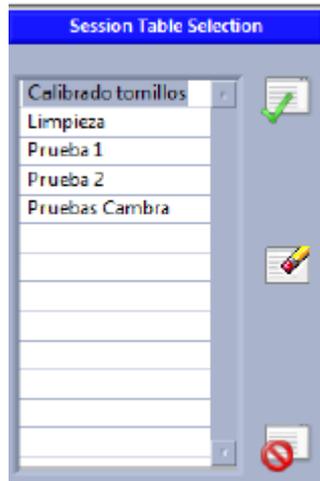


Figura 56. Cargar ensayos ya rellenados

	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8
Alias	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8
Description	--	--	--	--	--	--	--	--
Session Time (sec)	60	600	2400	9000	4800	6000	600	60
Conditional Jump?	x	x	x	x	x	x	x	x
Control Parameter Operator Value								
Next Session #	2	3	4	5	6	7	8	End
✓ GWM VD40								
✓ PIC SV1	50	500	500	500	500	500	500	500
✓ QIC01 SV	0	0	65	65	0	0	100	0
✓ QIC01 R	0	0	1	1	0	0	1	0
✓ QIC02 SV	0	0	30	30	30	100	100	0
✓ QIC02 R	0	0	1	1	1	1	1	0
✓ RESET VW91	1	0	0	0	0	0	0	0
✓ TIC01 SV1	0	300	300	300	300	0		
✓ TIC02 SV1	0	450	450	450	450	0		
✓ TIC03 SV1	0	600	600	600	600	0		
✓ TIC04 SV1	0	750	750	750	750	0		
✓ TIC12 SV	0	400	400	400	400	0		
✓ TIC13 SV	0	350	350	350	350	0		
✓ TIC14 SV1	0	900	900	900	0	0		
✓ TIC16 SV	0	400	400	400	0	0		
✓ TIC17 SV	0	350	350	350	0	0		
✓ TOTALIZER VNT9	n	n	n					

Figura 57. Tabla de un ensayo rellenada

Clickar en “*RUN*” para comenzar el ensayo o iniciar la sesión 1 con “*LAUNCH*”.

Volver a la ventana inicial del Process@ y una vez ahí clickar en “*Graphs*”, “*Process value graphs*”.

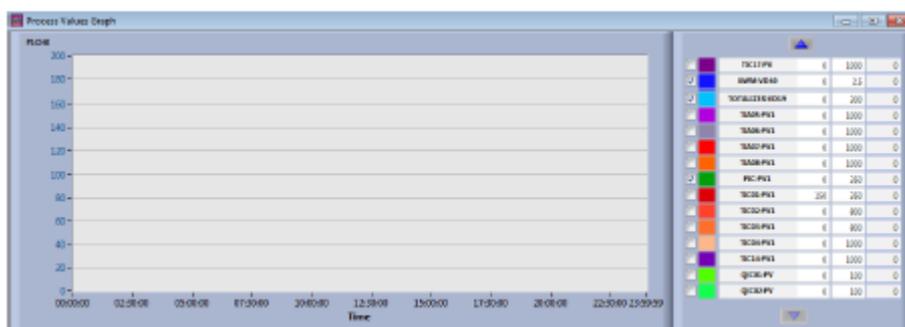


Figura 58. Ventana de gráficos del programa

En la nueva ventana aparecerán en todo momento representadas con distintos colores las diferentes variables del ensayo; por defecto vienen marcadas unas determinadas para que las represente, sin embargo, a la derecha de la ventana viene una leyenda de todas las posibles y el color de cada una, marcar y desmarcar en función de cuales interese visualizar, desplazándose con las flechas azules situadas arriba y abajo.

Tener en todo momento la ventana de gráficos y la de las sesiones abiertas para controlar el ensayo. Para cerrar el programa basta con clickar en la cruz roja de la ventana inicial del Process@, “aceptar” y en “continuar”, esperar unos momentos a que se cierre totalmente.

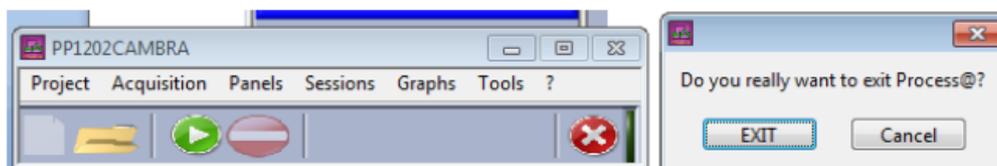


Figura 59. Cerrar el programa Process@

3. 490 GC

Programa que permite controlar el microcromatógrafo (microGC) acoplado a la planta que analiza cualitativa y cuantitativamente los gases generados. Se obtienen resultados de la composición de los gases de salida de la planta cada cierto tiempo establecido, en formato PDF, donde está diferenciado en dos canales.

Previamente se calibra, y al obtener los resultados en PDF se puede observar gráficamente el área que representa el volumen de cada componente de los gases, ordenados. Es posible que los picos correspondientes a cada compuesto se hayan desplazado y no aparezca el nombre del compuesto al que pertenece ni su porcentaje en volumen; en este caso simplemente hay

que ajustarlo al minuto adecuado, y así, en el siguiente PDF estarán correctamente identificados los picos.

Tabla 5. Gases obtenidos en los canales 1 y 2

Canal 1	Canal 2
H ₂	CO ₂
O ₂	C ₂ H ₄
N ₂	C ₂ H ₆
CH ₄	
CO	

ANEXO V: RECURSOS MATERIALES E INSTALACIONES

Los diferentes ensayos, análisis y etapas del presente estudio se han realizado en varios laboratorios y recursos materiales ubicados en la Escuela de Ingeniería de Bilbao (EIB), en el Edificio I y en el Edificio IIm. A continuación, se recogen a modo general las instalaciones y equipos utilizados y las principales tareas llevadas a cabo en cada uno.



Figura 60. Edificio I



Figura 61. Edificio IIm

Edificio I

Laboratorio de instrumental (P1B15)

- Analizador termogravimétrico LECO TGA-500: análisis termogravimétrico de la biomasa y charcoal obtenido.
- LECO TruSpec CHNS: análisis elemental de la biomasa y charcoal obtenido.
- Calorímetro automático LECO AC-500: medida del PCS del charcoal y biomasa.
- Cromatógrafo de gases Agilent 6890, con detector de masas Agilent 5973N: análisis del bio-oil generado.
- Calibración, puesta en marcha y apagado de los equipos anteriormente mencionados en los casos que haya sido necesario.

Laboratorio de estufas (P1B6)

- Prensa hidráulica, balanza, tamices, morteros, martillo y mesa de operaciones mecánicas: preparación del catalizador CRG-LHR.

- Fregadero, hidróxido de sodio y acetona: limpieza de los utensilios.
- Estufas de secado: secado del material necesario para el catalizador tras su lavado

Laboratorio de pirólisis (P1B8)

- Cromatógrafo de gases: utilizado en caso de no funcionar el disponible en la misma planta de pirólisis.
- Campana, matraces, viales, tapones, pipetas, tetinas, pistola de tapones: preparación de las muestras de bio-oil para su análisis medidas en viales de vidrio. Preparación de los reactivos para calibración del detector de masas Agilent 5973N.
- Almacenamiento de botes de carbón/bio-oil hasta que se completan los análisis, también del tetrahidrofurano (THF) de cromatografía.

Edificio IIm

Laboratorio de investigación de aguas y medioambiente (8M1)

Equipo de limpieza de ultrasonidos: limpieza de material sucio por bio-oil y coque.

Laboratorio docente de combustibles (8M3)

- Estufa: almacenamiento del carbón activo/gel de sílice y para el secado del material contaminado tras su limpieza.
- Almacén del Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente
- Congelador y nevera: hielo necesario para refrigerar el baño donde está el tren de filtros y almacenamiento de botes con bio-oil hasta su traslado.
- Bidones de biomasa no utilizada por el momento (en stock).

Laboratorio de investigación de Combustibles (8M4)

- Microcromatógrafo GC490: análisis de los gases generados
- Planta de pirólisis piloto de tornillo continuo donde se desarrollan todos los ensayos con su correspondiente capotaje.
- Armarios: almacenamiento de pequeñas muestras definitivas de carbón y bio-oil.
- Campana: manipulación de productos y junto al THF y manta de calefacción: proceso de extracción de bio-oil del cartucho mediante aparato soxhlet.
- Ordenador de almacenamiento de datos, ordenador del cromatógrafo y ordenador con el software específico de la planta.

- Hidrógeno: activación del catalizador.
- Botella de mezcla de gases patrón: calibración del microcromatógrafo.
- Campana de extracción de gases de pirólisis.

ANEXO VI: NORMATIVA DE SEGURIDAD

Por sus propias características, el trabajo en el laboratorio presenta una serie de riesgos de origen y consecuencias muy variadas, relacionados básicamente con las instalaciones, los productos que se manipulan y las operaciones que se realizan con ellos. A continuación, se recogen de forma resumida los aspectos generales de la prevención del riesgo en el laboratorio según la nota técnica de prevención **NTP 432 del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo**.

1. Aspectos generales de seguridad

Organización de la seguridad

1. El laboratorio debe estar adecuadamente jerarquizado para que se pueda ejercer la correcta prevención de riesgos. Es fundamental el control del cumplimiento de las normativas establecidas, no sólo las directamente relacionadas con la prevención de riesgos laborales, sino también de los reglamentos específicos y normativas locales de seguridad industrial.
2. En segundo lugar, la investigación de accidentes e incidentes es una excelente herramienta preventiva, ya que permiten la prevención de sucesos parecidos al investigado y de otros que se relacionen.
3. Inspecciones de seguridad, realizadas de manera periódica por personal interno y externo al laboratorio, son especialmente útiles para la detección de factores de riesgo.
4. Finalmente, la utilización de mecanismos administrativos que permitan y fomenten la comunicación de riesgos por parte del personal del laboratorio.

Responsabilidad del director del laboratorio

Es responsabilidad del director del mismo el desarrollo de la gestión de prevención de riesgos, que afecta a los trabajadores de plantilla del laboratorio, como para aquellos externos que desarrollen sus actividades en el mismo de manera esporádica, temporal o fija.

Plan de evacuación-emergencia-seguridad e incendios

La Escuela de Ingeniería de Bilbao, Edificio II, dispone de su propio plan de emergencia frente a estos casos (detallado más adelante en este mismo anexo).

Normas generales de trabajo en el laboratorio

Dado que el laboratorio es un lugar donde se manipulan gran cantidad y variedad de productos peligrosos, se establecen una serie de normas de tipo general sobre diferentes aspectos que se recogen más adelante en este mismo anexo.

Organización del laboratorio

1. La organización y distribución física del laboratorio adecuadas para el mantenimiento de un buen nivel preventivo.
2. El laboratorio debe disponer de los equipos de protección individual (EPIs) y de las instalaciones de emergencia o elementos de actuación adecuados a los riesgos existentes.
3. El laboratorio debe mantenerse ordenado y en elevado estado de limpieza.
4. No deben realizarse experiencias nuevas sin autorización expresa del responsable del laboratorio ni poner en marcha nuevos aparatos e instalaciones sin conocer previamente su funcionamiento, características y requerimientos.

Utilización de productos y materiales

1. Antes de procederse a su utilización deben comprobarse siempre los productos y materiales.
2. Debe comprobarse el correcto etiquetado de los productos químicos.
3. Los productos químicos deben manipularse cuidadosamente.
4. Reducir al máximo la utilización de llamas vivas en el laboratorio.
5. Al finalizar la tarea o una operación recoger los materiales para evitar su acumulación.
6. La gestión de los residuos debe estar regulada, disponiendo de un plan específico.

Equipos: uso, mantenimiento y revisiones

1. Deben revisarse periódicamente las instalaciones del laboratorio para comprobar que se hallan en buen estado. Deben evitarse, en la medida de lo posible, las conexiones múltiples y las alargaderas, tanto en la instalación eléctrica como en la de gases.
2. Debe comprobarse la ventilación general del laboratorio.
3. Debe trabajarse, siempre que sea posible y operativo, en las vitrinas.

Trabajos realizados sin vigilancia

Para la reducción del riesgo en este tipo de operaciones, deben estar previstos dispositivos de control automático de las fuentes de energía y de la circulación de fluidos, además de alarmas y equipos automáticos contra incendios, los cuales son imprescindibles.

Operaciones especiales

Deben llevarse a cabo siempre de manera controlada, estando establecido un procedimiento de autorización para que el responsable del laboratorio esté informado en todo momento de su realización y quede constancia por escrito del procedimiento a seguir y las medidas de control y preventivas a emplear.

Almacenamiento de productos

El almacenamiento prolongado de los productos químicos representa en sí mismo un peligro, ya que dada la propia reactividad de los productos químicos pueden ocurrir distintas transformaciones como:

- a. Formación de peróxidos inestables.
- b. Polimerización de la sustancia.
- c. El recipiente que contiene el producto puede atacarse y romperse.
- d. Descomposición lenta de la sustancia produciendo un gas cuya acumulación puede hacer estallar el recipiente.

Son normas generales para la reducción del riesgo en el almacenamiento de los productos químicos:

1. Mantener el stock al mínimo operativo y disponer de un lugar específico convenientemente señalizado, guardando en el laboratorio solamente los productos imprescindibles de uso diario.
2. Agrupar los productos de características similares, separar los incompatibles y aislar los de características especiales.
3. Emplear armarios de seguridad
4. Emplear frigoríficos antideflagrantes o de seguridad aumentada para guardar productos inflamables muy volátiles.

Eliminación de residuos

Los residuos del laboratorio presentan la problemática diferenciada de su gran variedad y elevada peligrosidad. Su gestión debe basarse en los principios de minimización, reutilización, tratamiento y eliminación segura. Para ello se deberá establecer un programa de gestión de residuos. La gestión de residuos por parte del laboratorio se expone con detalle en el Anexo VIII: Gestión de residuos.

Vertidos

En caso de vertidos o derrames debe actuarse rápidamente, recogiendo inmediatamente el producto derramado, evitando su evaporación y daños sobre las instalaciones.

Atmósfera contaminada

La atmósfera de un laboratorio puede ser tóxica o explosiva después de un accidente/incidente. Las acciones a llevar a cabo para el control del riesgo son las siguientes:

Si la contaminación es débil:

1. Abrir todas las ventanas.
2. Poner en marcha la vitrina con la pantalla totalmente abierta.

Si la contaminación es importante:

1. Activar el sistema de emergencia.
2. Evacuar el personal del local.
3. Avisar al equipo de intervención provisto del material de protección.
4. Cerrar todos los aparatos con llama si el producto contaminante es volátil e inflamable.
5. Abrir las ventanas.
6. Poner en marcha las vitrinas.
7. Si ha tenido su origen en un vertido, absorberlo con el absorbente indicado para dicho vertido
8. Prohibir la entrada al local hasta que la concentración deje de ser un riesgo y hacer mediciones ambientales para conocer los niveles de contaminación.

Accidentes

La Sección de Minas y Obras Públicas y por tanto sus laboratorios, disponen de su propio plan de emergencia frente a accidentes (detallado más adelante en este mismo anexo). No obstante, algunas consideraciones generales de la Norma son:

1. El laboratorio debe disponer de una organización de primeros auxilios adecuada al número de trabajadores y riesgo existente, según el tipo de trabajo que se realice.
2. Todo el personal debe recibir formación sobre la conducta a seguir en caso de accidente.
3. En un lugar bien visible del laboratorio debe colocarse toda la información necesaria para la actuación en caso de accidente
4. En caso de accidente debe activarse el sistema de emergencia (PAS: Proteger, Avisar, Socorrer).

2. Aspectos generales propios en el laboratorio de investigación de Combustibles

A continuación, se recogen las normas generales de seguridad del laboratorio de investigación de Combustibles (donde se llevan a cabo las tareas de investigación los componentes del equipo de trabajo centrado en la pirolisis de biomasa) que se comentaba anteriormente, que debían ser redactadas por los propios usuarios. El equipo mantiene como norma básica de seguridad en los laboratorios “trabajar de forma seria y responsable, ya que se trata de un lugar de trabajo de peligrosidad específica”.

Aspectos generales

- Prohibido comer y beber en los laboratorios, incluso masticar chicle.
- El pelo largo debe estar siempre recogido.
- Prohibido el uso de cascos de música o similares.
- Uso obligatorio de zapatos cerrados, incluso en verano.
- Uso obligatorio de pantalón largo, incluso en verano (las piernas deben estar completamente cubiertas).
- Prohibido el uso de anillos voluminosos, pulseras y collares con colgantes o que cuelguen. La tarjeta de acceso a los laboratorios debe mantenerse dentro de la bata.
- Prohibido el uso de lentillas.

- Prohibido introducir en el laboratorio libros, mochilas, abrigos o cualquier otro elemento que pueda generar un accidente debido a su mala ubicación.

Utilización general de productos químicos

- Prohibido inhalar, probar u oler productos químicos.
- Prohibida la utilización de cualquier producto químico sin leer antes su ficha de seguridad. Cada usuario debe conocer las fichas de seguridad de todos los compuestos que use.

Compra de productos químicos

Toda compra de producto químico se realizará a través del encargado de pedidos, en la Sección de Ingeniería Técnica Superior de Ingeniería, al que se le deberá enviar la *Hoja de pedido* la primera vez que un usuario quiera comprar un compuesto químico. En veces sucesivas no será necesario adjuntar la hoja de pedido si ni el usuario ni el compuesto químico han variado.

Si se comprueba que ese producto presenta riesgos graves especiales o va a generar problemas de carácter general (como olor desagradable) se debe discutir con el responsable del proyecto (investigador principal o director/a de tesis) la posibilidad de sustituir ese producto por otro.

Si justificadamente el producto no se puede sustituir, se deberá informar al *Safety Team* del grupo de investigación, quien establecerá las medidas para el uso de dicho producto, y en el caso de los cancerígenos y mutágenos llevará un registro escrito de los productos que se utilizan, así como su justificación, el usuario implicado y el periodo de duración.

La entrega de la hoja de pedido supone que la discusión con el responsable de proyecto o director de tesis ya ha sido realizada y por tanto se tiene su visto bueno (hoja firmada).

Equipos de protección individual (EPI)

Bata:

- Uso obligatorio en todos los laboratorios (siempre atada), incluso cuando la visita al laboratorio vaya a ser de poco tiempo.
- El personal externo que esté realizando una visita no estará obligado a llevar bata.

Gafas de seguridad:

- Uso obligatorio en todos los laboratorios, incluso cuando la visita al laboratorio vaya a ser de poco tiempo.
- Los investigadores que utilizan gafas de ver están obligados a ponerse gafas de seguridad sobre las gafas de ver cuando utilicen compuestos corrosivos o haya peligro de salpicaduras.
- El personal de visita también debe llevar siempre gafas de seguridad.

Guantes:

- Uso obligatorio siempre que se trabaje con compuestos químicos.
- Su utilización no es obligatoria si la visita al laboratorio no implica trabajo o manejo de productos químicos.
- Se dispone, de forma general, de guantes de látex. Cada investigador debe comprobar si estos guantes son adecuados para los productos químicos que utiliza.
- La forma correcta de quitarse los guantes es dándoles la vuelta.

Máscaras de protección individual:

- Uso obligatorio de máscara de protección individual con filtros para compuestos orgánicos (+H₂S en función del proyecto) en el laboratorio de investigación de Combustibles, durante los ensayos, recogida de productos y limpieza de la planta.
- Uso obligatorio de máscara de protección individual contra partículas en las operaciones de tamizado, trasvase de sólidos a granel desde bidones y molienda con molino.
- El resto de operaciones con sólidos pulverulentos o productos que generan olores o toxicidad por inhalación se realizarán siempre en vitrina.
- Se prohíben específicamente las operaciones con estos productos fuera de la vitrina acompañándose de una máscara de protección, con el objetivo de evitar la contaminación de los laboratorios y del resto de personal que pueda estar trabajando en ellos.
- En caso de que excepcionalmente, o por accidente, sea necesario el uso de máscara, se avisará a todos los usuarios que estén en el laboratorio y se señalizará en los accesos al mismo. Todos los usuarios del laboratorio deberán ponerse máscara o abandonar el laboratorio hasta que se solucione el evento.
- Para el caso de necesidades puntuales o accidentes se dispone de:

- Máscaras desechables para partículas
- Máscara de uso general con filtros para compuestos orgánicos
- Máscara de uso general para CO

Minimización de traslado de contaminación.

Una vez finalizado el trabajo en el laboratorio, es obligatorio lavarse las manos antes de salir.

Con el fin de evitar la contaminación de las manillas de las puertas de los laboratorios, sólo se puede tocar las manillas sin guantes de laboratorio o tras limpiarse los guantes con agua y secarlos con papel.

Prohibida la estancia con material contaminado (productos químicos, reactores, guantes y batas) en áreas ajenas a los laboratorios (baños, despachos, secretaría).

Cuando, estando en pleno trabajo en el laboratorio, se necesite consultar algo con el responsable del proyecto, se hará por teléfono. Si el problema no se resuelve con la conversación telefónica, se le pedirá al responsable que se acerque al laboratorio (debidamente equipado). En ningún caso se irá al despacho del responsable con la indumentaria y/o el material de laboratorio (muestras, reactores). Evitar en todo momento el contacto de las manillas de los despachos con los guantes de laboratorio.

3. Plan de actuación frente a una emergencia de la Escuela de Ingeniería de Bilbao

- Dar la alarma* al Centro de Control (Conserjería) si la emergencia se produce en una zona próxima a su situación.

*Desde un teléfono de la escuela: 4934/4948

*Desde cualquier otro: 946014934/946014948

- Proceder a la evacuación del edificio siguiendo hasta el punto de reunión (ver figura 1) según instrucciones de los responsables de Evacuación y Alarma.
- Ayudar, en primer lugar a las personas que presentan minusvalías, se hayan accidentado o se encuentren mal.
- Abandonar, inmediatamente, el aula o laboratorio según la dirección que indiquen las vías de evacuación.
- Mantener el orden y calma, no correr.

- No utilizar los ascensores
- Evitar empujones y aglomeraciones
- No volver nunca atrás
- Acudir al punto de reunión
- Seguir las instrucciones de los Responsables de Evacuación y Alarma.

4. Plan de actuación frente a un accidente

Notas previas

Si el accidente requiere ir al médico u hospital, debe ponerse en conocimiento de la administradora del centro antes de ir. La administradora emitirá un informe que se debe entregar en el centro sanitario. En caso de no localizarle, acudir al centro sanitario y comunicarle el suceso a posteriori.

Accidente grave

1. Llamar al 112
2. Llamar al 3186-3189

Si se trata de accidente con reactivos químicos:

- Aplicar los productos de primeros auxilios mientras llega la ambulancia.
- Llevar la ficha de seguridad del reactivo (se debe tener presente siempre su ubicación).

Accidente leve

1. Llamar al 3186-3189
2. Si puede desplazarse acudir al Servicio de Prevención u Osakidetza.
3. Si no puede desplazarse, llamar al 112.

Caso 1: con la aplicación de primeros auxilios en el laboratorio es suficiente. En tal caso, aplicarlos según las normas descritas más adelante.

Caso 2: además de los primeros auxilios quizás sea aconsejable acudir a servicios de urgencias. En tal caso:

1. Aplicar los primeros auxilios
2. Acudir a:

- a) Si el herido es un alumno: centros de Osakidetza (Basurto o Cruces).
- b) Si el herido es PAS o profesor/investigador contratado: Mutua (C/ Ercilla nº 10)

En este caso llamar antes al tfno. 900 50 60 70. En el caso de necesitar una ambulancia del servicio IMQ llamar al 902 20 21 60.

Primeros auxilios en el laboratorio

- a. Cortes: lavar con agua y a continuación desinfectar con agua oxigenada y betadine, disponibles en los botiquines.
- b. Quemaduras térmicas (incluidas las quemaduras con nitrógeno líquido): lavar abundantemente con agua durante unos 10 minutos. Aplicar la crema indicada para quemaduras (Furacín, en Conserjería).
- c. Quemaduras químicas: ácidos/bases e irritantes, aplicar Diphotérine (caja junto a la puerta en Conserjería). El Diphotérine debe aplicarse en menos de un minuto para asegurar su total eficacia, pero se recomienda utilizarlo siempre, aunque haya pasado más tiempo.
 - Si la quemadura es en la piel, aplicar el contenido total del spray sobre la zona afectada.
 - Si la quemadura es en los ojos aplicar el contenido total de un bote lavaojos en cada ojo afectado y después aplicar el suero para ojos que hay en la caja.
 - Caso especial del HF (acudir siempre al hospital de Cruces tras el primer auxilio), aplicar Hexafluorine. El Hexafluorine debe aplicarse en menos de un minuto para asegurar su total eficacia, pero se recomienda utilizarlo siempre, aunque haya pasado más tiempo.

Acudir al hospital de Cruces remarcando que se trata de una quemadura con HF.
Llevar la ficha de seguridad de este ácido.
- d. Quemaduras térmicas + químicas: ácidos/bases e irritantes calientes: aplicar Diphotérine/Hexafluorine según el protocolo para quemaduras químicas y posteriormente agua fría según el protocolo para quemaduras térmicas.

ANEXO VII: FICHA DE SEGURIDAD DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS

A continuación, se recogen las fichas de seguridad de los diferentes productos que se han utilizado durante el proyecto.

1. Argón

ARGON

ICSC: 0154


<p>Ar (licuado, enfriado) Masa atómica: 39.95</p>
<p>Nº ICSC 0154 Nº CAS 7440-37-1 Nº RTECS CF2300000 Nº NU 1951</p>


TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSION			
EXPOSICION			
• INHALACION	Vértigo. Embotamiento. Dolor de cabeza. Asfixia.	Ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
• PIEL	EN CONTACTO CON LIQUIDO: CONGELACION.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
• OJOS	EN CONTACTO CON LIQUIDO: CONGELACION.	Gafas ajustadas de seguridad, o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
• INGESTION			
DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio si está en local cerrado. Mantener en lugar bien ventilado.	NU (transporte): Ver pictograma en cabeceera. Clasificación de Peligros NU: 2.2 CE: No clasificado	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 0154		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003	

ARGON

ICSC: 0154

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO: ASPECTO: Gas licuado inodoro, incoloro.	VIAS DE EXPOSICION: La sustancia se puede absorber por inhalación.
	PELIGROS FISICOS: El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno.	RIESGO DE INHALACION: Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire.
	LIMITES DE EXPOSICION: TLV: asfixiante simple. (ACGIH 2003). MAK no establecido.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION: El líquido puede producir congelación.
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: -185.9°C Punto de fusión: -189.2°C Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C: 3.4	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.68 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.94
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Otro número NU: 1006 Argon, comprimido. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1951		
INFORMACION ADICIONAL		
Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.insht.es		Última revisión IPCS: 2003 Traducción al español y actualización de valores límite y etiquetado: 2003 FISQ: 1-033
ICSC: 0154		ARGON
© CE, IPCS, 2003		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	

2. Dióxido de carbono

DIÓXIDO DE CARBONO		ICSC: 0021	
		Octubre 2006	
Gas ácido carbónico		Anhídrido carbónico	
CAS:	124-38-9	CO₂	
RTECS:	FF6400000	Masa molecular: 44,0	
NU:	1013		
CE / EINECS:	204-696-9		

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSIÓN	¡Los envases pueden arder en un incendio!		En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.

EXPOSICIÓN			
Inhalación	Vértigo. Dolor de cabeza. Presión sanguínea elevada. Ritmo cardíaco acelerado. Asfixia. Pérdida del conocimiento.	Ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	En contacto con líquido: congelación.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión			

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.	Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.2 Clasificación GHS Atención Puede ser nocivo si se inhala. Contiene un gas refrigerado; puede provocar quemaduras o lesiones criogénicas.
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1013 o 20G2A	A prueba de incendio, si está en local cerrado. Mantener en lugar fresco. Ventilación a ras del suelo.

IPCS International Programme on Chemical Safety	   	 
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2007		

DIÓXIDO DE CARBONO

ICSC: 0021

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:

Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro.

PELIGROS FÍSICOS:

El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno. A velocidades elevadas pueden generarse cargas electrostáticas y puede inflamarse cualquier mezcla explosiva presente. Las pérdidas de líquido condensan formando hielo seco extremadamente frío.

PELIGROS QUÍMICOS:

La sustancia se descompone al calentarla intensamente, por encima 2000 °C produciendo monóxido de carbono tóxico.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:

TLV: 5000 ppm como TWA, 30000 ppm como STEL; (ACGIH 2006).
 MAK: 5000 ppm, 9100 mg/m³; Categoría de limitación de pico: II(2); (DFG 2006).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación.

RIESGO DE INHALACIÓN:

Al producirse pérdidas en zonas confinadas, este líquido se evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire con grave riesgo de asfixia.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:

La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La inhalación a niveles elevados puede originar pérdida de conciencia. Asfixia.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:

La sustancia puede afectar al metabolismo.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de sublimación: -79 °C
 Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20 °C: 88
 Presión de vapor, kPa a 20 °C: 5720
 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,5

Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0,83

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

El dióxido de carbono se libera en muchos procesos de fermentación (vino, cerveza, etc.) y es un componente mayoritario en los gases de combustión. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Otros números de clasificación NU para el transporte son: NU 1845 dióxido de carbono, sólido (Hielo seco); NU 2187 dióxido de carbono líquido refrigerado.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

VLA-ED: 5000 ppm; 9150 mg/m³

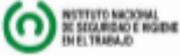
Notas: Agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE.

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2007

3. Etano

ETANO		ICSC: 0266	
		Abril 2006	
CAS: 74-84-0 RTECS: KH3800000 NU: 1035 CE Índice Anexo I: 601-002-00-X CE / EINECS: 200-814-8	C₂H₆ / CH₃CH₃ Masa molecular: 30,1		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej. mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN			
Inhalación	Asfixia. Ver Notas.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Protección personal: equipo autónomo de respiración. ¡Evacuar la zona de peligro! Consultar a un experto. Eliminar toda fuente de ignición. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.		Clasificación UE Símbolo: F+ R: 12; S: (2-)9-16-33 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.1 Clasificación GHS Peligro. Gas extremadamente inflamable. Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1035. Código NFPA: H1; F4; R0;		A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco. Separado de oxidantes fuertes y halógenos.	
IPCS International Programme on Chemical Safety	 WHO	 ILO	 UNEP
  			
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea @ CE, IPCS, 2006			

ETANO		ICSC: 0266
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Gas licuado comprimido incoloro, inodoro si es puro.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona violentamente con halógenos y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV (como Hidrocarburos Alifáticos Alcanos (C1-C4), gases): 1000 ppm; (ACGIH 2006). MAK no establecido.</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Al producirse pérdidas en zonas confinadas, este líquido se evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire con grave riesgo de asfixia.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: -89 °C Punto de fusión: -183 °C Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20 °C: (muy pobre) Presión de vapor, kPa a 20 °C: 3850 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,05</p>	<p>Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 472 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3,0-12,5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1,81</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape. Otro número NU: 1961 (líquido refrigerado), Clasificación de peligro: 2.1. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en Julio 2007: ver Límites de exposición y clasificación GHS.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011):</p> <p>VLA-ED: (como Hidrocarburos alifáticos alcanos (C₁-C₄) y sus mezclas, gases) 1000 ppm</p>		
Nota legal	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2006		

4. Etileno

ETILENO, PURO

ICSC: 0475

 ETILENO, PURO Eteno (botella) C_2H_4 Masa molecular: 28.5				 INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO	
Nº CAS 74-85-1 Nº RTECS KU5340000 Nº ICSC 0475 Nº NU 1962 Nº CE 601-010-00-3					
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS		
INCENDIO	Extremadamente inflamable.	Evitar llama abierta, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, deje que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos se apaga con pulverización con agua.		
EXPLOSION	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra). Utilícese herramientas manuales no generadoras de chispa.	En caso de incendio: mantener fría la botella por pulverización con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.		
EXPOSICION					
• INHALACION	Vértigo, pérdida de conocimiento.	Ventilación.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicado y someter a atención médica.		
• PIEL					
• OJOS					
• INGESTION					
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO			
Evacuar la zona de peligro. Ventilación. Eliminar las fuentes de ignición y cortar si es posible el aporte de gas en el foco. (Protección personal adicional: traje de protección química incluyendo equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.	símbolo F+ R: 12-67 S: (2)-9-16-33-46 Clasificación de Peligros NU: 2.1 CE: 			
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE					
ICSC: 0475		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 2005			



ETILENO, PURO

ICSC: 0475

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Gas comprimido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS El gas es más ligero que el aire. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia puede polimerizarse para formar compuestos aromáticos debido al calentamiento intenso por encima de 600°C. Reacciona con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y de explosión.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV: 200 ppm como TWA, A4 (ACGIH 2005) MAK: Carcinógeno: categoría 3B (DFG 2005).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La exposición podría causar disminución de la consciencia.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</p>
	<p>PROPIEDADES FISICAS</p> <p>Punto de ebullición a 101.3 kPa: -104°C Punto de fusión: -169.2°C Solubilidad en agua: ninguna Presión de vapor, kPa a 15°C: 8100</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.98 Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 490°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.7-36.0</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Código NFPA: H 1; F 4; R 2</p>		
INFORMACION ADICIONAL		
<p>FISQ: 2-091 ETILENO, PURO</p>		<p>Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.insht.es/</p>
<p>ICSC: 0475</p>		<p>ETILENO, PURO</p>
<p>© CCE, IPCS, 2005</p>		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	<p>Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales.</p>	

5. Hidrógeno

HIDROGENO		ICSC: 0001	
		Marzo 2002	
CAS:	1333-74-0	H₂	
RTECS:	MW8900000	Masa molecular: 2.0	
NU:	1049		
CE Índice Anexo I:	001-001-00-9		
CE / EINECS:	215-605-7		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas. No manipular las botellas con las manos grasientas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN			
Inhalación	Asfixia.	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Congelación grave.	Guantes aislantes del frío.	Proporcionar asistencia médica.
Ojos		Gafas de protección de seguridad.	
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Eliminar toda fuente de ignición Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar el vapor con agua pulverizada.		Clasificación UE Símbolo: F+ R: 12 S: (2)-9-16-33 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.1	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1049 Código NFPA: H 0; F 4; R 0;		A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco.	
			
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2005			

HIDROGENO		ICSC: 0001
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Gas comprimido inodoro e incoloro.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con aire, oxígeno, halógenos y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: asfixiante simple (ACGIH 2002).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: Asfixiante simple. Véanse Notas.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: -253 °C Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.07</p>	<p>Punto de inflamación: gas inflamable Temperatura de autoignición: 500-571 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 4-76</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Medir concentraciones de hidrógeno con un detector de gas adecuado (un detector de gas inflamable normal no es adecuado).</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011):</p> <p>Notas: Asfixiante simple</p>		
Nota legal	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2005		

6. Hidrógeno industrial

	FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD	Página : 1 de 10
		Edición revisada (*) Nº : 5
		Fecha : 7 / 3 / 2016
		Reemplaza : 28 / 2 / 2012
Hidrógeno Industrial / Alphagaz™ 1 Hidrógeno / Alphagaz™ 2 Hidrógeno		067A-1



2.1 : Gases inflamables

Peligro



SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1. Identificador del producto

Nombre comercial	: Hidrógeno Industrial / Alphagaz™ 1 Hidrógeno / Alphagaz™ 2 Hidrógeno
Número de la Ficha de Datos de Seguridad	: 067A-1
Descripción Química	: Hidrógeno Nº CAS :1333-74-0 Nº EC :215-605-7 Nº índice :001-001-00-9
Número de registro	: Figura en la lista del Anexo IV / V de REACH, exento de solicitud de registro.
Fórmula química	: H2

1.2. Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos aplicables identificados	: Industrial y profesional.Llevar a cabo evaluación de riesgo antes de usar. Gas de ensayo / gas de calibrado. Uso en laboratorio. Reacción Química / Síntesis. Usar como un combustible. Gas de protección en procesos de soldadura. Usado para la fabricación de componentes electrónicos/fotovoltaicos. Gas laser. Para mayor información sobre su uso contactar con el suministrador.
Usos desaconsejados	: No inflar globos para fiestas por el riesgo de explosión

1.3. Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Identificación de la Compañía (*)	: AL AIR LIQUIDE ESPAÑA S.A. Pº DE LA CASTELLANA, 79 28046 MADRID (ESPAÑA) E-mail:e-business.ALE@airliquide.com www.airliquide.es
Dirección e-mail (persona competente):	e-business.ALE@airliquide.com

1.4. Teléfono de emergencia

Teléfono de emergencia [24h]	: : +34 91 502 9300
------------------------------	---------------------

	FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD	Página : 2 de 10
		Edición revisada (*) Nº : 5
		Fecha : 7 / 3 / 2016
		Reemplaza : 28 / 2 / 2012
Hidrógeno Industrial / Alphagaz™ 1 Hidrógeno / Alphagaz™ 2 Hidrógeno		067A-1

SECCION 2. Identificación de los peligros

2.1. Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clase y categoría de riesgo, Código de Normativa CE 1272/2008 (CLP)

- Peligros físicos : Gases inflamables - Categoría 1 - Peligro - (CLP : Flam. Gas 1) - H220
Gases a presión - Gases comprimidos - Atención - (CLP : Press. Gas Comp.) - H280

2.2. Elementos de la etiqueta

Normativa de Etiquetado CE 1272/2008 (CLP)

• Pictogramas de peligro



- Código de pictogramas de peligro : GHS02 - GHS04
- Palabra de advertencia : Peligro
- Indicación de peligro : H220 - Gas extremadamente inflamable.
H280 - Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento.
- Consejos de prudencia
 - Prevención : P210 - Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.
 - Respuesta : P377 - Fuga de gas en llamas : No apagar, salvo si la fuga puede detenerse sin peligro.
P381 - Eliminar todas las fuentes de ignición si no hay peligro en hacerlo.
 - Almacenamiento : P403 - Almacenar en un lugar bien ventilado.

2.3. Otros peligros

: Ninguno.

SECCION 3. Composición/información sobre los componentes

3.1. Sustancia / Mezcla

Sustancia.

Nombre del componente	Contenido	Nº CAS Nº EC Nº Índice Nº de Registro	Clasificación(DSD)	Clasificación(CLP)
Hidrógeno	100 %	1333-74-0 215-605-7 001-001-00-9 * 1	Fl, H12	Flam. Gas 1 (H220) Press. Gas Comp. (H280)

Para saber la composición exacta del producto consultar las especificaciones técnicas de Air Liquide.

No contiene otros componentes o impurezas que puedan influir en la clasificación del producto.

* 1: Figura en la lista del Anexo IV / V de REACH, exento de solicitud de registro.

* 2: No ha expirado el plazo límite de solicitud de registro.

* 3: No exige su registro. Sustancias fabricadas o importadas < 1t/y.

Texto completo de Frases-R, véase capítulo 16. Texto completo de declaraciones-H, véase capítulo 16.

	FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD	Página : 3 de 10
		Edición revisada (*) N° : 5
		Fecha : 7 / 3 / 2016
		Reemplaza : 28 / 2 / 2012
Hidrógeno Industrial / Alphagaz™ 1 Hidrógeno / Alphagaz™ 2 Hidrógeno		067A-1

SECCIÓN 4. Primeros auxilios

4.1. Descripción de los primeros auxilios

- Inhalación : Retirar a la víctima a un área no contaminada llevando colocado el equipo de respiración autónoma. Mantener a la víctima caliente y en reposo. Llamar al doctor. Aplicar la respiración artificial en caso de parada respiratoria.
- Contacto con la piel : No se esperan efectos adversos de este producto.
- Contacto con los ojos : No se esperan efectos adversos de este producto.
- Ingestión : La ingestión no está considerada como una vía potencial de exposición.

4.2. Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

- : A elevadas concentraciones puede causar asfixia. Los síntomas pueden incluir pérdida de la consciencia o de la movilidad. La víctima puede no haberse dado cuenta de la asfixia.

4.3. Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

- : Ninguno.

SECCIÓN 5. Medidas de lucha contra incendios

5.1. Medios de extinción

- Medios de extinción adecuados : Agua en spray o en nebulizador.
Polvo seco.
- Medios de extinción inadecuados : No usar agua a presión para extinguirlo.
Dióxido de carbono.

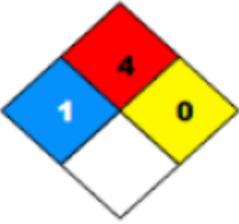
5.2. Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

- Peligros específicos : La exposición al fuego puede causar la rotura o explosión de los recipientes.
- Productos de combustión peligrosos : Ninguno.

5.3. Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

- Métodos específicos : Desplazar los envases lejos del área del fuego si ello se puede hacer sin riesgo. Si es posible, detener la fuga de producto. Utilizar medidas de control de incendios apropiadas con el incendio circundante. La exposición de los envases de gas al fuego y al calor pueden provocar su ruptura. Enfriar los envases dañados con chorro de agua pulverizada desde una posición protegida. No vaciar el agua contaminada por el fuego en los desagües. No extinguir una fuga de gas inflamada si no es absolutamente necesario. Se puede producir la reignición espontánea explosiva. Extinguir los otros fuegos. Usar agua en spray o en nebulizador para disipar humos de incendios.
- Equipo de protección especial para extinción de incendios : En espacios confinados utilizar equipos de respiración autónoma (ERA) de presión positiva. Vestimenta y equipo de protección estándar (aparato de respiración autónoma) para bomberos.
Norma UNE-EN 469: Vestimenta protectora para bomberos.
Norma UNE-EN 659: Guantes de protección para bomberos.
Norma UNE-EN 137: Máscara de cara completa que incluya un aparato de respiración autónomo de aire comprimido en circuito abierto.

7. Metano

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DE TRANSPORTE (HDST) Elaborada de acuerdo con los requerimientos establecidos por la NCh 2245 Sustancias Químicas – Hojas de Datos de Seguridad – Requisitos del Instituto Nacional de Normalización de Chile. Of. 2003. Vigencia desde: Febrero de 2008																			
1. Identificación de la Compañía INDURA S.A. Las Americas 585 Cod. Postal 9230117 Cerrillos, Santiago NUMERO DE TELEFONO 56-2-5303000 NUMERO DE TELEFONO LAS 24 HORAS, PARA EMERGENCIA 800-800-505	2. Clasificación del Riesgo del Producto Material o Sustancia: Metano Numero NU: 1971 Rotulación de Transporte (NCh 2190):  Rotulación de Almacenamiento (NCh 1411): Clasificación de Riesgos del Producto ■ Salud ■ Inflamable ■ Reactividad □ Riesgos Especiales  Riesgo 0 Insignificante 1 Ligero-Suave 2 Moderado-Medio 3 Alto-Severo 4 Muy Alto-Extremo																		
3. Nombre de la Sustancia Química Nombre del Producto: Metano Nombre Químico: Metano, CH4 Nombres Comunes / Sinónimos: Hidruro de metilo, gas de los pantanos.	4. Descripción General del Producto <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Estado Físico</td> <td>Gas</td> </tr> <tr> <td>Apariencia y Color</td> <td>Gas Incoloro e Inodoro.</td> </tr> <tr> <td>Punto de Ebullición</td> <td>- 161.5 °C</td> </tr> <tr> <td>Punto de Fusión</td> <td>-182.5 °C</td> </tr> <tr> <td>Punto de Inflamación</td> <td>-188° C</td> </tr> <tr> <td>Temperatura Auto-Inflamación</td> <td>537 °C</td> </tr> <tr> <td>Propiedades Explosivas</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">LEL Vol %</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">UEL Vol %</td> <td>15</td> </tr> </table>	Estado Físico	Gas	Apariencia y Color	Gas Incoloro e Inodoro.	Punto de Ebullición	- 161.5 °C	Punto de Fusión	-182.5 °C	Punto de Inflamación	-188° C	Temperatura Auto-Inflamación	537 °C	Propiedades Explosivas		LEL Vol %	5	UEL Vol %	15
Estado Físico	Gas																		
Apariencia y Color	Gas Incoloro e Inodoro.																		
Punto de Ebullición	- 161.5 °C																		
Punto de Fusión	-182.5 °C																		
Punto de Inflamación	-188° C																		
Temperatura Auto-Inflamación	537 °C																		
Propiedades Explosivas																			
LEL Vol %	5																		
UEL Vol %	15																		



<p>5. Naturaleza del Riesgo</p> <p>Riesgos / Síntomas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inhalación: La exposición a elevada concentraciones puede causar asfixia por desplazamiento de aire; se manifiestan síntomas como pérdida del conocimiento y de la movilidad; a bajas concentraciones puede causar narcosis, vértigos, dolor de cabeza, náuseas y pérdida de coordinación. En altas concentraciones puede causar la muerte por asfixia simple. • Contacto con la Piel: Efectos sobre la piel no son probables. • Contacto con los Ojos: No se conoce efectos importantes o peligros críticos. • Ingestión: La ingestión no es una vía normal de exposición a gases. 	<p>6. Elementos de Protección Personal</p> <p>Protección Respiratoria: Línea de aire de presión positiva con máscara facial completa y botella de escape o aparato respiratorio independiente, deberían estar disponibles para uso de emergencia.</p> <p>Protección de las Manos: Guantes protectores de material apropiado para el trabajo.</p> <p>Protección de la Vista: Gafas o anteojos de seguridad según sea apropiado para el trabajo que se realiza.</p> <p>Protección de la Piel y del Cuerpo: Zapatos de seguridad. Ropa de algodón para prevenir la acumulación de cargas electrostáticas.</p>
<p>7. Medidas de Primeros Auxilios</p> <p>En caso de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inhalación: Las víctimas deberían ser removidas a un área no contaminada e inhalar aire fresco. La rápida remoción del área contaminada es de vital importancia. Si la respiración se ha detenido, administre resucitamiento y oxígeno suplementario. • Contacto con la Piel: Efectos sobre la piel no son probables. • Contacto con los Ojos: Efectos sobre los ojos no son probables. • Ingestión: Es improbable la ingestión, debido que el Metano es un gas. 	<p>8. Medios y Medidas para Combatir el fuego</p> <p>Agentes de Extinción: Rocío de agua, dióxido de carbono y PQS (Polvo Químico Seco).</p> <p>Agentes de Extinción Contraindicados: No existen.</p>
<p>9. Medidas para Controlar Derrames o Fugas</p> <p>Perímetros de Seguridad Recomendados: 100 mts. en todas las direcciones.</p> <p>Precauciones para el Medio Ambiente: No se han dado datos.</p> <p>Métodos de Limpieza: No Aplica</p> <p>Equipamiento Mínimo del Transportista: Cumplir con lo establecido en el D.S. N°298.</p>	<p>10. Información Complementaria</p> <p>Los datos consignados en este Hoja Informativa fueron obtenidos de fuentes confiables. Las opiniones expresadas en este formulario son las de profesionales capacitados. La información que se entrega en él es la conocida actualmente sobre la materia.</p> <p>Considerando que el uso de esta información y de los productos está fuera del control del proveedor, la empresa no asume responsabilidad alguna por este concepto. Determinar las condiciones de uso seguro del producto es obligación del usuario.</p>

8. Monóxido de carbono

MONÓXIDO DE CARBONO		ICSC: 0023	
		Abril 2007	
Óxido de carbono		Óxido carbónico	
CAS:	630-08-0 CO	Masa molecular: 28	
RTECS:	FG3500000		
NU:	1016		
CE Índice Anexo I:	006-001-00-2		
CE / EINECS:	211-128-3		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con dióxido de carbono, agua pulverizada, polvo.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE MUJERES (EMBARAZADAS)!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Dolor de cabeza. Confusión mental. Vértigo. Náuseas. Debilidad. Pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica. Ver Notas.
Piel			
Ojos			
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
¡Evacuar la zona de peligro! Eliminar toda fuente de ignición. Consultar a un experto. Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar.		Clasificación UE Símbolo: F+, T; R: 12-23-48/23-61; S: 53-45 Nota: E Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 2.3; Riesgos Subsidiarios de las NU: 2.1 Clasificación GHS Peligro Gas extremadamente inflamable. Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta. Mortal si se inhala. Puede perjudicar la fertilidad o dañar el feto si se inhala. Puede provocar daños en la sangre si se inhala. Provoca daños en la sangre y en el sistema nervioso central tras exposiciones prolongadas o repetidas.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20S1016 o 20G1TF. Código NFPA: H3; F4; R0;		A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco. Mantener en lugar bien ventilado.	
IPCS International Programme on Chemical Safety			
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2007			

MONÓXIDO DE CARBONO

ICSC: 0023

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:

Gas comprimido, incoloro, inodoro e insípido.

PELIGROS FÍSICOS:

El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas penetra fácilmente a través de paredes y techos.

PELIGROS QUÍMICOS:

Puede reaccionar violentamente con oxígeno, acetileno, cloro, flúor, óxido nítrico.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:

TLV: 25 ppm como TWA; BEI establecido; (ACGIH 2006).
 MAK: 30 ppm, 35 mg/m³; Categoría de limitación de pico: II(1);
 Riesgo para el embarazo: grupo B; BAT establecido (DFG 2008).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación.

RIESGO DE INHALACIÓN:

Al producirse una pérdida de gas, se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:

La sustancia puede afectar a la sangre, dando lugar a carboxihemoglobineemia y a alteraciones cardíacas. La exposición a elevados niveles puede producir la muerte. Se recomienda vigilancia médica.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:

La sustancia puede afectar al sistema cardiovascular y al sistema nervioso central. Puede producir alteraciones en la reproducción humana.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: -191 °C
 Punto de fusión: -205 °C
 Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C: 2,3
 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0,97

Punto de inflamación: gas inflamable
 Temperatura de autoignición: 605 °C
 Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 12,5-74,2

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

El monóxido de carbono es un producto de la combustión incompleta del carbón, petróleo, madera. Está presente en los humos de escape de vehículos y en el humo de tabaco. Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto a las instrucciones correspondientes. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en noviembre de 2008: ver Límites de exposición.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

VLA-ED: 25 ppm; 29 mg/m³

Notas: sustancia tóxica para la reproducción humana de categoría 1A.

VLB: 3,5% de carboxihemoglobina en hemoglobina total; 20 ppm de CO en la fracción final del aire exhalado (aire alveolar). Notas F, L.

Nota legal

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2007

9. Nitrógeno

NITROGENO (gas comprimido)

ICSC: 1198

			
<p>NITROGENO (gas comprimido) Azoe (botella) N_2 Masa molecular: 28.01</p>			
<p>N° CAS 7727-37-9 N° RTECS QW9700000 N° ICSC 1198 N° NU 1066</p>			
			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSION			En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
EXPOSICION			
• INHALACION	Debilidad, pérdida del conocimiento, asfixia (véanse Notas).	Ventilación.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL			
• OJOS			
• INGESTION			
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilar. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio, si está en local cerrado. Mantener en lugar fresco y bien ventilado.	Clasificación de Peligros NU: 2.2	
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 1198		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 2005	

NITROGENO (gas comprimido)

ICSC: 1198

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Gas comprimido incoloro, inodoro e insípido.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación.
	PELIGROS FISICOS El gas se mezcla fácilmente con el aire.	RIESGO DE INHALACION Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire (véanse Notas).
	LIMITES DE EXPOSICION TLV: asfixiante simple (ACGIH 2004). MAK: no establecido.	
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: -196°C Punto de fusión: -210°C	Solubilidad en agua: escasa Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.97
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.		
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-20G1A		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 4-156 NITROGENO (gas comprimido)		Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: www.insht.es
ICSC: 1198		NITROGENO (gas comprimido)
© CCE, IPCS, 2005		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales.	

10. Tetrahidrofurano

TETRAHIDROFURANO

ICSC: 0578

			
TETRAHIDROFURANO Oxido de dietileno Oxido de tetrametileno THF OC_4H_8 Masa molecular: 72.1			
N° CAS 109-99-9 N° RTECS LU5050000 N° ICSC 0578 N° NU 2058 N° CE 603-025-00-0			
			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar llama abierta, NO producir chispas y NO fumar.	Polvos, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener frios los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR LA GENERACIÓN DE NIEBLAS!	
• INHALACION	Tos, vértigo, dolor de cabeza, náusea, dolor de garganta, pérdida de conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y someter a atención médica.
• PIEL	Piel seca, enrojecimiento, dolor.	Guantes protectores.	Quitar la ropa contaminada. Aclarar con agua abundante o ducharse y someter a atención médica.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
• INGESTION	Ver Inhalación	No comer, beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y someter a atención médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilación. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. Protección personal: respirador de filtro para gases y vapores orgánicos.	A prueba de incendio. Ver Peligros Químicos. Almacenar solamente si está estabilizado.	Hermético. símbolo F símbolo Xi R: 11-19-38/37 S: (2-)-16-29-33 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II CE:	
 			
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			

ICSC: 0578 Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 2005

TETRAHIDROFURANO

ICSC: 0578

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.
	PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.	RIESGO DE INHALACION Por la evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.
	PELIGROS QUIMICOS La sustancia puede formar peróxidos explosivos. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, bases fuertes y ciertos haluros metálicos, originando riesgo de incendio y explosión. Ataca algunas formas de plástico, caucho y revestimientos	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia o el vapor irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede tener efectos sobre el sistema nervioso central a altas concentraciones, dando lugar a efecto narcótico.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV(como TWA): 50 ppm; (como STEL): 100 ppm (piel) A3 (ACGIH 2005) MAK: 50 ppm, 150 mg/m ³ ; Categoría de limitación de pico: I(2), H (absorción dérmica), Cancerígeno: categoría 4, Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2005).	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 66°C Punto de fusión: -108.5°C Densidad relativa (agua = 1): 0.89 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 19.3	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire=): 1.28 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.5 Punto de inflamación: -14.5°C c.c. Temperatura de autoignición: 321°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2-11.8
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
p-Cresol o hidroquinona son los estabilizadores usados generalmente. El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. Estabilizadores o inhibidores añadidos pueden influir sobre las propiedades toxicológicas de esta sustancia; consultar a un experto. La alerta por el olor es insuficiente cuando se supera el valor límite de exposición. Código NFPA: H 2; F 3; R 1; Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo eliminarlos.		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 1-187 TETRAHIDROFURANO		Los valores LEP pueden consultarse en línea en la siguiente dirección: http://www.insht.es/
ICSC: 0578		TETRAHIDROFURANO
© CCE, IPCS, 2005		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales.	

ANEXO VIII: GESTIÓN DE RESIDUOS

Es necesario gestionar adecuadamente los residuos que se generan en los laboratorios docentes y de investigación. En este anexo se expone la gestión llevada a cabo con los residuos, relacionada fundamentalmente con el método de clasificación de los mismos, con su envasado y etiquetado y finalmente con su almacenamiento en el laboratorio.

En la Tabla 6 se encuentran clasificados de forma general los diferentes residuos generados en el laboratorio en el que se desarrolla el presente estudio. En alguno de los casos, como el del envase de CSi usado, corresponde a almacenamientos intermedios entre el bidón final y el laboratorio:

Tabla 6. Residuos generados en el laboratorio

Nombre (etiqueta) del contenedor/envase	Residuos que deben depositarse
Material contaminado	Guantes de laboratorio, filtros usados, papel manchado, fibra de vidrio usada y biomasa contaminada.
Otros sólidos orgánicos	Charcoal y carbón activo
Líquidos orgánicos acuosos y disolventes no halogenados	Bio-oil, disolvente THF y sus mezclas.
Catalizador usado	Catalizador que ya ha sido usado o está contaminado
CSi usado	Carburo de silicio usado o contaminado
Vidrio roto	Material de laboratorio de vidrio roto
Basura normal	Residuos no tóxicos o peligrosos, como papel sin contaminar, biomasa, polvo, plástico...etc.

A continuación, se exponen de forma mucho más detallada, tal y como se indica en la legislación los diferentes tipos de residuos que se pueden generar.

Absorbentes. Material de filtración



- Material utilizado para la limpieza de manos, limpieza de equipos y derrames: trapos, papel contaminado, guantes, etc.
- Material de plástico o vidrio/pyrex contaminado como puntas de pipeta, tubos de ensayo, viales, tapones...
- Recipientes pequeños de cerámica donde se han realizado mezclas, que en su mayoría han contenido sustancias peligrosas.

- Materiales de filtración: filtros de papel, filtros de carbón activo y materiales contaminados (guantes, silicagel, etc).

Disolventes NO halogenados



Se clasifican aquí los líquidos orgánicos inflamables que contengan menos de un 1% en halógenos. Son productos inflamables y tóxicos y, entre ellos, se pueden citar los alcoholes, aldehídos, amidas, cetonas, hidrocarburos aromáticos y nitrilos, baños de etilenglicol, tetrahidrofurano...

Otros sólidos orgánicos



- A este grupo pertenecen los productos químicos de naturaleza orgánica, o contaminados con productos químicos orgánicos como, por ejemplo, carbón activo o gel de sílice impregnados con disolventes orgánicos.
- También se pueden clasificar en este apartado los residuos con fenoles, pero sólo si están a granel en el envase, y hablando de envases con un volumen mayor de 5 L.
- Se incluyen en este grupo los geles, entendiendo que se hace referencia a una solución acuosa (buffer) que se solidifica formando el gel.
- Si hablamos de residuos mixtos, con fase sólida y líquida, almacenar en envases homologados para residuos líquidos. Clasificar en función de la fase líquida, como disolución inorgánica u orgánica.

Otros acuosos. Otros líquidos orgánicos

Halógenos totales <1%



Algunos compuestos que se incluyen:

- Azida Sódica: en el caso que sea una disolución acuosa con un mínimo porcentaje de azida sódica, se puede medir el pH, y clasificar como “Disolución Inorgánica Ácida, Básica” u “Otros acuosos” si el pH es alrededor de neutro.
- Solución PBS + NEM. Indicar en el campo de observaciones de la etiqueta “Solución PBS + NEM”.

Vidrio roto



Se entiende el material de vidrio correspondiente a la rotura de pipetas, probetas, matraces, vasos de precipitados, embudos, y otro material de laboratorio en general. Se incluye en este grupo el pyrex.

Envasado de los residuos y etiquetado

Se utilizan bidones de boca estrecha blancos para residuos líquidos (garrafas) y de boca ancha para residuos sólidos (bidones azules), como se observa en la Figura 63.

Son envases homologados y se etiquetan los envases antes del inicio de llenado, con la etiqueta de uso y de ADR correspondiente rellenando los campos de la etiqueta. Es importante cerrar bien los envases. El llenado de las garrafas para residuos líquidos NUNCA debe sobrepasar el límite indicado en los envases (capacidad útil de seguridad, señalizada con una raya horizontal); esto es, nunca llenarlo por encima del 80% de la capacidad total del envase. NO es recomendable reutilizar envases vacíos y en caso de hacerlo, asegurándose la compatibilidad de los productos químicos que almacenaba o estaba diseñado para almacenar y los nuevos con los que se llenará.



Figura 63. Bidones de residuos peligrosos de sólidos (izqda., fuente: haleco.es) y para líquidos (dcha, fuente: saga-residuos.com)

Los bidones de residuos peligrosos deben ser correctamente etiquetados para su posterior gestión. Todos los bidones deben estar etiquetados y con los campos de la etiqueta debidamente rellenados. En la Figura 64 se muestra un ejemplo de etiqueta con algunos campos completados a modo de ejemplo:

 Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea	PRODUCTO: MATERIAL DE FILTRACION, ABSORVENTES												
	identificación						Código R.D.						
Código L.E.R.						Q	R,D	L,P,S	C	HP	A	B	
1 5 6 2 0 2						Q9	D15	S35	C51	HP5	A871	B0619	
	Descripción del residuo						Fecha inicio almacenamiento						
	IDENTIFICACION DEL PRODUCTO												
Empresa		UPV/EHU			Departamento			8M4					
Centro y dirección						Sección minas y obras públicas							
Localidad						Provincia							
Teléfono						Fax							
UN													
1373													
Gestor													
OBSERVACIONES													

Figura 64. Etiqueta de identificación de residuos

Almacenamiento de los residuos

Normativa de referencia: Reglamento de almacenamiento de productos químicos RD 379/2001 - RD 2016/2004 - RD 105/2010 y seguridad en el laboratorio: almacenamiento de productos químicos. Los productos y residuos se almacenan por compatibilidad química y tipologías. Se encuentran almacenados en armarios de seguridad adecuados a la naturaleza de los residuos, a una altura que no dificulta la retirada manual del envase y fuera de zonas de paso de personas, alejados de la luz solar, con cubetos de retención y se dispone de los carros adecuados para su transporte.

