

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Diseño de una planta de gasificación de residuos
sólidos urbanos para generación de electricidad
con una pila de combustible

Alumno: Santiago Hernández López

Tutor: Alberto Gómez Barea

Dep. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2015



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Diseño de una planta de gasificación de residuos sólidos urbanos para generación de electricidad con una pila de combustible

Autor:

Santiago Hernández López

Tutor:

Alberto Gómez Barea

Dep. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2015

RESUMEN

En este trabajo se pretende diseñar una planta de generación eléctrica mediante pilas de combustible, que utilice para la gasificación combustible obtenido a partir de residuos sólidos urbanos. Se analiza cuál es la escala óptima de producción para el desarrollo comercial de esta tecnología. Se selecciona entre las distintas alternativas posibles para la gasificación la que reúne las características que más se adecúan al objetivo concreto de uso del gas para una pila de combustible.

Para poder diseñar el sistema de gasificación y limpieza, se realiza un análisis de los contaminantes presentes en el gas y de las posibilidades técnicas de eliminación. Del mismo modo, se estudian los distintos tipos de pilas de combustible disponibles, y se selecciona la que presente mejor perspectiva de uso, analizando asimismo las condiciones de operación del equipo.

Dentro de los contaminantes presentes en el gas, este trabajo se centra en la depuración del ácido sulfhídrico, H_2S . Para este caso, se estudia la eficacia que presentan sorbentes convencionales como la dolomita y los óxidos de cinc, y las condiciones de operación más favorables para cada uno de ellos.

Finalmente, se estudia la viabilidad del sistema propuesto en la actualidad y sus perspectivas futuras.

ABSTRACT

This paper aims to design a power plant using fuel cells. The used fuel is obtained from gasification of municipal solid waste. It is analyzed the optimal level of production for the commercial development of this technology. The various possible alternatives for gasification are analyzed, and it is selected the one which has the features that best suit the specific aim of using gas for a fuel cell.

To design the gasification system and clean-up, an analysis of contaminants in the gas and the technical possibilities of removal are performed. Similarly, the various types of available fuel cells are studied, and which has the best perspective of use is selected, also analyzing the operating conditions of the equipment.

Among the contaminants in the gas, this paper focuses on the purification of hydrogen sulfide, H_2S . In this case, it is studied the efficacy of the conventional sorbents such as dolomite and zinc oxides, and their more favorable conditions for each operation.

Finally, the feasibility of the proposed today and its future prospects system is studied.

Resumen	5
Abstract	7
Índice	9
1 Introducción	11
1.1 Selección del combustible sólido.....	11
1.2 Fundamentos de la gasificación.....	13
1.3 Fundamentos de las pilas de combustible.....	17
1.4 Objetivos y alcance del proyecto.....	19
2 Gasificación de residuos y limpieza de contaminantes	21
2.1 Características de los residuos sólidos urbanos.....	21
2.1.1 Historia y producción.....	21
2.1.2 Criterios de calidad.....	22
2.1.2.1 Características económicas.....	22
2.1.2.2 Características técnicas.....	24
2.1.2.3 Características ambientales.....	25
2.1.3 Especificaciones típicas.....	26
2.2 Posibilidades técnicas en el diseño del gasificador.....	27
2.2.1 Lecho fijo.....	27
2.2.1.1 Corriente descendente.....	27
2.2.1.2 Corriente ascendente.....	28
2.2.2 Lecho fluido.....	28
2.2.2.1 Lecho fluido burbujeante.....	29
2.2.2.2 Lecho fluido circulante.....	29
2.3 Contaminantes principales del gas de síntesis.....	32
2.3.1 Partículas.....	32
2.3.2 Alquitranes.....	33
2.3.3 Compuestos alcalinos.....	34
2.3.4 Compuestos nitrogenados.....	35
2.3.5 Compuestos clorados.....	35

2.3.6	Compuestos sulfurados.....	36
3	Generación eléctrica con pilas de combustible.....	39
3.1	Tipos de pilas de combustible.....	39
3.2	Pilas de combustible de carbonato fundido.....	42
3.3	Pilas de combustible de óxidos sólidos.....	45
4	Diseño de la planta de gasificación.....	49
4.1	Justificación de las bases de diseño.....	49
4.1.1	Selección del tamaño de la planta.....	49
4.1.2	Selección del diseño del gasificador.....	50
4.1.3	Selección de la pila de combustible.....	51
4.2	Diagrama del proceso.....	54
4.3	Gasificación del combustible en lecho fluido burbujeante.....	57
4.4	Abatimiento primario de H_2S con lecho móvil de dolomita.....	63
4.4.1	Regeneración del sorbente.....	65
4.5	Depuración de partículas.....	66
4.6	Abatimiento de HCl con adsorción en seco.....	67
4.7	Abatimiento de alquitranes mediante absorción/condensación.....	70
4.8	Abatimiento secundario de H_2S con lecho de óxidos de cinc.....	72
4.9	Generación eléctrica con pilas de combustible de óxidos sólidos.....	75
4.9.1	Condiciones de operación.....	75
4.9.2	Mejoras de la eficiencia global del sistema.....	77
4.9.3	Perspectivas actuales de las pilas de combustible.....	79
5	Abatimiento de H_2S con sorbentes convencionales.....	81
5.1	Dolomita.....	82
5.2	ZnO	94
5.3	Zn_2TiO_4	100
6	Conclusiones.....	105
6.1	Resumen del proyecto.....	105
6.2	Conclusiones del estudio.....	106
6.3	Trabajos futuros.....	107
7	Bibliografía.....	109
8	Anexo.....	115
8.1	Modelos desarrollados.....	115

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Selección del combustible sólido

La procedencia del combustible es un factor muy importante en el proceso, puesto que marcan las características del gas producido. Tradicionalmente se utilizaba carbón, debido a la mayor facilidad de controlar la combustión en fase gas comparada con la combustión en fase sólida. Con la creciente investigación en el desarrollo de energías renovables comenzó a extenderse la utilización de combustibles no convencionales, como la biomasa y los residuos sólidos, ya que además se consigue evitar el coste asociado a su desecho.

Una de las características principales de la biomasa es su heterogeneidad, por lo que cada tipo presenta una serie de características propias. Como norma general, la biomasa tiene un contenido mucho mayor en oxígeno y volátiles (cercano al 80%, en base seca y libre de cenizas) respecto al carbón (entre un 5 y un 40% según el tipo). Esto conlleva una rápida conversión a gas por parte de la biomasa. Por otro lado, la cantidad de carbono fijo generado (coque o *char*, en inglés) es menor, además de ser más poroso, por lo que es más fácil de gasificar que el producido con el carbón.

El contenido en humedad también es mucho mayor en la biomasa, siendo necesario en muchas ocasiones un tratamiento previo para reducir esos niveles. Como consecuencia, la temperatura del gasificador disminuye, fijando un contenido máximo de humedad para poder mantener la operación. En el caso de los gasificadores de lecho fijo, el límite está en torno al 35%, mientras que los reactores de lecho fluido son menos tolerantes, pudiendo operar correctamente con cantidades entre el 5 y el 10% de humedad (Gómez Barea, 2009).

Otro aspecto que diferencia notablemente la biomasa del carbón es la naturaleza de la ceniza que queda como residuo. Normalmente, la temperatura de fusión de las cenizas procedentes de la biomasa es menor, por lo que los problemas por la formación de escoria y el taponamiento del gasificador son mayores. Es muy importante no superar esta temperatura durante la operación para controlar este hecho. La cantidad de compuestos inorgánicos, como metales alcalinos y alcalino-térreos, es considerablemente mayor, y su combinación con elementos como silicio azufre o cloro generan serios problemas en los equipos posteriores.

El poder calorífico de la biomasa, en torno a 20 MJ/kg, es bastante menor que el del carbón, normalmente de 33 MJ/kg. Se debe principalmente a las grandes cantidades de oxígeno y cenizas

(hasta el 40% en algunas clases de residuos) presentes en la biomasa. Este hecho, sumado al alto rango de humedad, hace que el valor energético del gas producido se vea reducido. Por este motivo, mejorar el rendimiento del proceso de gasificación es muy necesario para igualar las características que pueda ofrecer un gas procedente del carbón.

A modo de resumen, las desventajas principales de los combustibles no convencionales son la alimentación no uniforme y diluida, debido a su origen heterogéneo; y el bajo poder calorífico que presentan en relación con otros combustibles, a causa de su alto contenido en cenizas, oxígeno y humedad. Es por esto que la biomasa y especialmente los residuos precisan de un tratamiento previo antes de su utilización como combustibles. Los puntos clave para el desarrollo de la tecnología de gasificación de combustibles no convencionales están relacionados con resolver los problemas derivados de la formación y liberación de los contaminantes, como metales pesados, halógenos, tars, sulfuros, etc.

Para el proceso de gasificación se ha elegido como combustible los residuos sólidos urbanos, RSU. Las áreas urbanas consumen el 75% de las fuentes naturales y generan el 50% de los residuos globales (Fernández Homar, 2013). Por tanto, obtener un rendimiento energético a partir de los desechos es una vía necesaria para asegurar la viabilidad y el desarrollo sostenible. Las fuentes de biomasa y de residuos están repartidas por todo el mundo, de manera que la descentralización de la generación eléctrica evitaría los altos costes derivados del transporte. Que cada municipio pueda obtener energía a partir de sus propios residuos debe ser una opción muy beneficiosa en los próximos años.

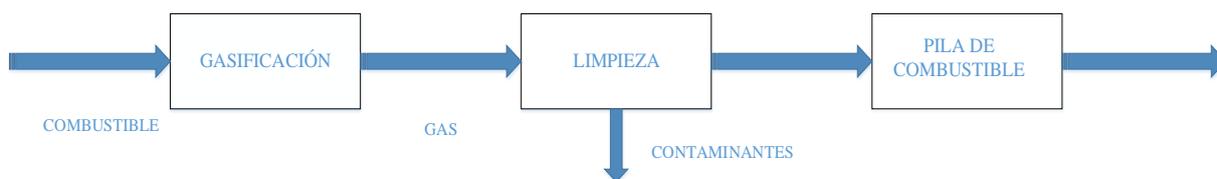
Los residuos se componen principalmente de papeles, cartones, desechos orgánicos, plásticos, vidrios y metales; y en menor medida de fibra textil y cuero. Los residuos generados por una población se pueden separar tradicionalmente en tres clases:

- Fracción de residuos que se pueden reciclar, como plásticos, papel, cartón y metales.
- Fracción biodegradable y húmeda que puede ser utilizada como compostaje.
- Fracción de residuos sin especificación, que pueden ser eliminados mediante la deposición en vertederos.

De esta última se puede seleccionar una corriente de residuos no peligrosos a partir de la cual, tras un proceso básico para aumentar su poder calorífico (PC), se puede obtener un combustible. Se trata de RSU, o según sus siglas en inglés, de *SRF* (*Solid Recovered Fuel*).

El gas producido con este combustible precisa de una limpieza antes de poder ser utilizado en la pila de combustible. Un diagrama de bloques básico de la planta se puede ver en la figura 1-1.

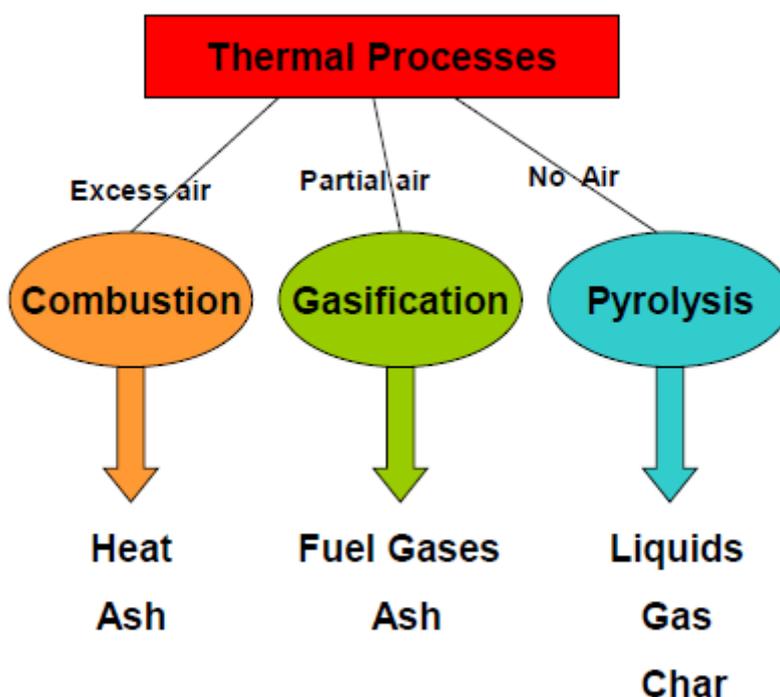
Figura 1-1. Diagrama de bloques de la planta



1.2 Fundamentos de la gasificación

Existen tres procesos termoquímicos principales para la generación energética a partir de un combustible, según se aprecia en la figura 1-2.

Figura 1-2. Procesos termoquímicos (Dogru, 2007)



La combustión es el proceso industrial más tradicional, al producirse la oxidación completa del combustible a alta temperatura con una corriente de aire en exceso. El combustible utilizado puede ser sólido (carbón, biomasa, RSU), líquido (petróleo y sus derivados) o gaseoso (gas natural). Para el combustible de este estudio, RSU, no es el procedimiento más indicado, entre otros inconvenientes por los grandes volúmenes de gases producidos, que dificultan la depuración de los contaminantes.

La gasificación es el proceso donde se produce la conversión del combustible sólido en gas tras la reacción con un agente gasificante. En este caso tiene lugar la combustión parcial del combustible, y la calidad del gas dependerá del tipo de agente gasificante utilizado.

La pirólisis consiste en la degradación térmica del combustible a alta temperatura y en ausencia total de oxígeno. De este modo se obtiene un aceite orgánico (bio-oil), una corriente de gases ligeros con un alto poder calorífico y residuos sólidos.

Para el caso de este estudio, la pirólisis y la gasificación son los procesos más adecuados para la conversión termoquímica de la biomasa y los residuos. La combustión/incineración de residuos genera un caudal de gas efluente muy grande, debido a la gran cantidad de aire que se introduce en el sistema. De este modo los contaminantes están más diluidos, dificultando su eliminación. Además, el tamaño de los equipos de limpieza debe ser muy grande para poder tratar el total de los gases producidos, por lo que el alto coste del sistema total hace muy difícil obtener rentabilidad. Otro aspecto importante es que el uso del gas en ciclos combinados de potencia o en pilas de combustible presenta un mayor rendimiento que la combustión en calderas y hornos convencionales.

Entre estos procesos, la gasificación es el más aconsejable, puesto que la pirólisis está todavía en fase de desarrollo debido a las dificultades que presenta la transformación del bio-oil. El proceso de gasificación consta de dos etapas consecutivas. Primero tiene lugar la pirólisis de la partícula a temperaturas inferiores a 600 °C, donde se liberan los compuestos volátiles, dejando una partícula sólida compuesta de coque y cenizas. A continuación, el coque reacciona con el oxígeno y el vapor presentes. También se genera en esta etapa una serie de hidrocarburos gaseosos pesados, conocidos como alquitranes o *tars*, en inglés. Su presencia es indeseada, ya que pueden condensar a lo largo de la planta, depositándose en los equipos posteriores.

Las reacciones principales se pueden observar en la tabla 1-1. Parte de las reacciones del proceso son altamente endotérmicas, como *Boudouard reaction* y *steam gasification*, por lo que se precisa de un gran aporte de energía. Esta se puede conseguir con la combustión parcial del combustible, ya sea en el mismo reactor (gasificación autotérmica) o en otro equipo independiente que transmita el calor (gasificación alotérmica).

Durante el proceso también reaccionan otros componentes que están presentes en el combustible, como es el caso del azufre, cloro, metales pesados, etc. Los compuestos formados son altamente contaminantes, por lo que es necesaria su eliminación posterior.

Tabla 1-1. Reacciones principales en la gasificación de biomasa (Gómez Barea, 2009)

Stoichiometry	Heat of reaction (kJ/mol)	Name
Biomass \rightarrow char + light gas (CO +CO ₂ + H ₂ + CH ₄ +C ₂ , + H ₂ O+ tar	endothermic	Biomass devolatilisation
Char oxidation C + ½ O ₂ \rightarrow CO C + O ₂ \rightarrow CO ₂	-111 -394	Complete combustion Partial combustion
Char gasification C + CO ₂ \rightarrow 2CO C+ H ₂ O \rightarrow CO + H ₂ C + 2H ₂ \rightarrow CH ₄	+173 +131 -75	Boudouard reaction Steam gasification Hydrogen gasification
Homogeneous volatile oxidation CO + ½ O ₂ \rightarrow CO ₂ H ₂ + ½ O ₂ \rightarrow H ₂ O CH ₄ + 2O ₂ \rightarrow CO ₂ + 2 H ₂ O	-283 -242 -283	Carbon monoxide oxid. Hydrogen oxidation Methane oxidation
CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂	-41	Water gas-shift reaction (WGSR)
Tar reactions (Tar assumed C_nH_m) C _n H _m + (n/2) O ₂ \rightarrow n CO + (m/2) H ₂ C _n H _m + n CO ₂ \rightarrow (m/2) H ₂ + (2n) CO C _n H _m + n H ₂ O \rightarrow (m/2+n) H ₂ + n CO C _n H _m + (2n - m/2) H ₂ \rightarrow n CH ₄ C _n H _m \rightarrow (m/4) CH ₄ + (n - m/4) C	Highly endothermic (200-300)	partial oxidation dry reforming steam reforming hydrogen reforming thermal cracking

La gasificación de un combustible genera un gas denominado de síntesis, por la amplia gama de posibilidades de uso que presenta. Sus componentes más importantes a nivel de energía son el hidrógeno (H₂), el metano (CH₄) y el monóxido de carbono (CO). La calidad del gas producido viene determinada por los siguientes factores:

- Humedad del combustible: Un porcentaje entre el 10 y el 20% es adecuado para la correcta gasificación.
- Estructura ligno-celulósica del combustible: Depende del origen orgánico del combustible.
- Contenido orgánico y composición química del combustible: Influyen en la variedad de compuestos presentes en el gas.

- Agente gasificante utilizado: Los distintos tipos serán detallados a continuación.
- Tipo de reactor utilizado: Los distintos diseños serán estudiados en el apartado 2.2.
- Perfil térmico del reactor: La evolución y la estratificación de la temperatura afecta a la conversión del combustible y a la formación de contaminantes, especialmente alquitranes.
- Tiempo de residencia del gas: Afecta principalmente a la conversión del carbono y a la composición del gas.

El abanico de posibilidades del agente gasificante hace que existan muchas configuraciones de proceso y calidades de gas posibles. Los componentes del gas y su proporción varían según el agente gasificante utilizado. La tabla 1-2 muestra los valores típicos del gas de síntesis (Rodríguez Muñoz, 2013). Los datos se aportan en base seca, ya que se analizan con el gas enfriado y por tanto el vapor ha condensado en su mayoría (excepto la fracción en equilibrio). También se debe tener en cuenta que el gas de síntesis se utiliza normalmente frío y sin agua, salvo que se quemé a alta temperatura. El contenido aproximado suele estar entre 10 y 15 %.

Un pequeño análisis de los tipos se comenta a continuación:

- Aire: La gasificación con un flujo de aire subestequiométrico provoca la combustión parcial del combustible, liberando ciertas cantidades de vapor de agua y generando el aporte de calor necesario para que se produzcan las reacciones de gasificación. La gasificación con aire conlleva la entrada de nitrógeno, por lo que el gas de síntesis obtenido está muy diluido, reduciendo así su poder calorífico.
- Vapor: La gasificación con vapor de agua evita la dilución en nitrógeno y consigue un gas de síntesis de alta calidad al aumentar su poder calorífico, pero precisa de un aporte de calor externo para mantener el proceso. Su uso está especialmente indicado para la generación eléctrica a gran escala.
- Oxígeno puro: El uso de oxígeno puro conlleva que el gas producido no contenga nitrógeno, pero supone una operación difícil de controlar por los riesgos de una combustión excesiva que inutilice el gas producido. Además el coste de la gasificación se vería incrementado, haciéndolo prácticamente inviable a pequeña escala.
- Aire enriquecido: Obtener un aire con un porcentaje de oxígeno entre 40 y 50% es factible mediante el uso de membranas de separación. Supondría una mejora importante respecto a la gasificación con aire directamente, ya que la cantidad de nitrógeno en el gas sería

considerablemente menor. El coste a priori no sería demasiado elevado, por lo que se analizará esta opción en el apartado 4.1.

Tabla 1-2. Composición típica de los gases de síntesis

Agente Gasificante	PCS (MJ/m ³)	Composición del gas (% volumen, base seca)				
		H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄
Aire	4-6	9-20	14-24	9-20	48-53	1-7
Oxígeno	10-20	32	48	15	3	2
Vapor de Agua	10-20	50	20	22	-	6

1.3 Fundamentos de las pilas de combustible

Las pilas de combustible son equipos que generan electricidad mediante reacciones electroquímicas gracias a la oxidación de un flujo continuo de combustible. El procedimiento utilizado es de alta eficiencia eléctrica, ya que no se basa en un proceso térmico o mecánico, cuyas eficiencias están limitadas por el ciclo de Carnot. Este hecho permite obtener rendimientos superiores al 50%. Otras ventajas que tienen son la simplicidad de su funcionamiento, las bajas emisiones de contaminantes respecto a la alternativa de la combustión directa, la operación silenciosa, que evita la contaminación acústica; y la flexibilidad de operación a carga parcial (Larminie et al.,2003).

William Grove descubrió el principio de las pilas de combustible en 1839. Utilizó cuatro grandes pilas donde introducía hidrógeno y oxígeno para obtener electricidad, que luego utilizaba para producir la electrólisis del agua y obtener nuevamente hidrógeno y oxígeno. En 1959 la NASA comenzó a utilizar esta tecnología para proporcionar energía durante los vuelos espaciales (entre otras cosas, produce el agua que beben los astronautas), lo que estimuló el desarrollo de la investigación de aplicaciones en la década de los 60, aunque las imposibilidades técnicas y las altas inversiones impidieron su comercialización en otras industrias. Un nuevo impulso se dio en 1984 cuando la Oficina de Tecnologías de Transportes del Departamento de Energía de Estados Unidos comenzó a apoyar la investigación y el desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible. Actualmente existen gran cantidad de compañías que destinan buena parte de sus recursos a aplicaciones de esta tecnología, entre ellas muchas empresas automovilísticas.

La figura 1-3 muestra una celda de una pila de combustible básica, que será utilizada para explicar su funcionamiento. El flujo de combustible, hidrógeno en su versión más sencilla, entra en el ánodo de la pila, donde se oxida mediante una serie de reacciones, liberando electrones que son enviados mediante un circuito eléctrico al cátodo. Allí se reduce el oxígeno proveniente de la corriente de aire de entrada, generando agua mediante su reacción con los iones móviles de hidrógeno. Según el tipo de pila las

reacciones serán distintas, igual que variarán los iones móviles que se desplazan través del electrolito. Su funcionamiento detallado será analizado en el capítulo 3.

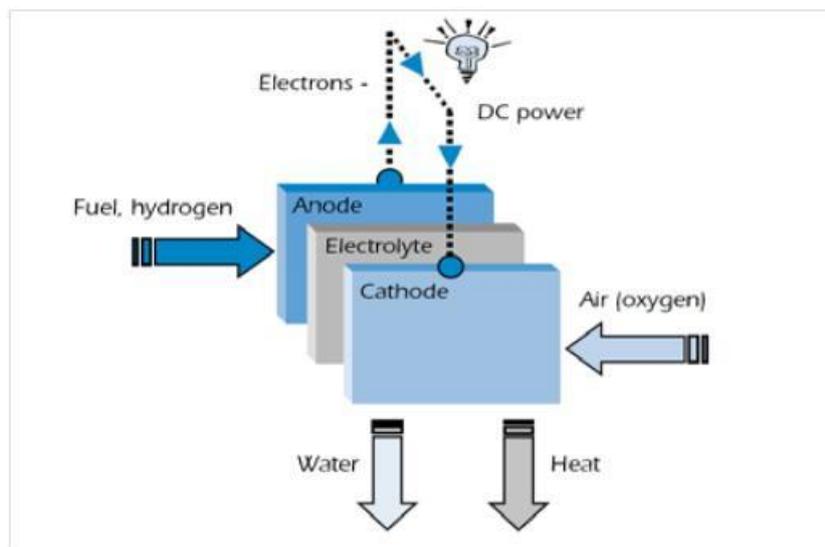
El electrolito de la pila hace las funciones de aislante eléctrico, conductor de iones móviles y separador de las reacciones anódicas y catódicas. Las distintas clases de pilas se diferencian principalmente según el tipo de electrolito que contengan (apartado 3.1). La tolerancia a los contaminantes que tenga la pila depende también en gran medida de la composición del electrolito que tenga. Su investigación y mejora es clave en el futuro desarrollo de las pilas de combustible como alternativa viable para la generación de energía eléctrica.

Cada pila unitaria puede generar una diferencia de potencial de 0,7 V y una densidad de corriente de 300 mA/cm² aproximadamente, por lo que es necesaria la combinación de varias para alcanzar una potencia suficiente. Las interconexiones se realizan con materiales de alta conductividad eléctrica, formando unas baterías cuya estructura puede ser plana o tubular, dependiendo del uso al que esté destinada la pila. La potencia unitaria de cada pila también es un factor clave en el desarrollo, pues permite aumentar la capacidad y optimizar el número de celdas necesarias, lo que supone un gran avance competitivo para las pilas de combustible.

Uno de los principales factores a tener en cuenta es la tolerancia a los contaminantes que presentan las pilas de combustible. Los materiales utilizados como catalizadores de las reacciones son especialmente sensibles a compuestos de cloro y azufre, por lo que se debe diseñar un sistema de limpieza que permita alcanzar las especificaciones de la pila de combustible.

Actualmente no representan una opción viable para la generación eléctrica a escala industrial, pero se espera que en los próximos años su desarrollo haga viable la producción a gran escala. Países como Alemania o Corea del Sur tienen como objetivo prioritario la utilización de pilas de combustible para generar la energía suficiente para mantener edificios públicos como hospitales y centros de administración, en un intento por aumentar el porcentaje de energías renovables en su consumo energético total.

Figura 1-3. Funcionamiento de una pila de combustible (Simbolotti, 2007)



1.4 Objetivos y alcance del proyecto

El estudio de este proyecto se centra en el diseño de una planta de gasificación de residuos sólidos urbanos mediante pilas de combustible. Para ello, se han analizado cada una de las partes del proceso y se ha seleccionado el método y el equipo más adecuado en cada momento.

En el capítulo 1 se han introducido las bases de la planta. Se han analizado las características de los distintos combustibles que pueden ser utilizados, así como las alternativas de conversión termoquímica. Se han establecido y justificado las bases de diseño de la planta, como son el combustible seleccionado (RSU), la gasificación, la limpieza necesaria, y el equipo final para la generación eléctrica (pilas de combustible en este caso).

En el capítulo 2 se plantean las posibilidades técnicas para el proceso de gasificación y los distintos diseños y configuraciones de los equipos. Los contaminantes más importantes del gas producido son las partículas, alquitranes, compuestos alcalinos, nitrogenados, clorados y sulfurados. Se determinan los problemas que generan y se las alternativas de abatimiento.

En el capítulo 3 se analizan las clases de pilas de combustible y las que más se adecúan a sistemas de generación eléctrica y de calor.

En el capítulo 4 se diseña la planta y se justifica cada uno de los equipos que se incluyen, así como su disposición y colocación dentro del sistema. Se establece también la escala de la planta, considerando las perspectivas de uso actuales. Se incluye un sistema de aprovechamiento de los residuos que genera una población

Una vez diseñada la planta, se considera que la eliminación de los compuestos de azufre es un aspecto central, por lo que se realiza un estudio de los sorbentes convencionales para su depuración, señalando las condiciones de operación más favorables para cada uno de ellos. Este aspecto se estudia en el capítulo 5.

Se decide dividir el abatimiento en dos etapas. La depuración primaria se realiza con dolomita, como un primer paso para ahorrar en sorbentes más caros, que se utilizarán en la segunda etapa para asegurar la eliminación total del azufre. En la etapa secundaria se estudian sorbentes de óxidos de cinc y titanio, y se analiza si alcanzan la depuración necesaria para el uso del gas en las pilas de combustible.

Finalmente, en el capítulo 6 se enumeran las conclusiones y se hace un resumen del proyecto.

2 GASIFICACIÓN DE RESIDUOS Y LIMPIEZA DE CONTAMINANTES

A continuación se detalla el estudio de los aspectos principales de la gasificación y del abatimiento de los contaminantes.

2.1 Características de los residuos sólidos urbanos

Los RSU tienen una larga trayectoria como combustibles, que será analizada en el siguiente apartado. Para su uso deben cumplir una serie de criterios mínimos de calidad, basados en características económicas, técnicas y ambientales.

2.1.1 Historia y producción

Según un informe del Instituto Nacional de Estadística publicado en 2010, la producción de residuos urbanos en España se situó en 26,3 millones de toneladas, de las cuales el 39% se recicló, el 52% se destinó a vertederos y únicamente el 9% se aprovechó para la producción de energía. Potenciando esta vía se puede reducir considerablemente la extensión y los problemas que acarrea de los vertederos, teniendo en cuenta la cada vez más exigente normativa al respecto.

Siguiendo de la estrategia de generación energética a partir de residuos, la producción de RSU se ha destinado tradicionalmente a la coincineración. La aparente rentabilidad de obtener energía a la vez que se eliminaban los residuos generados hizo que muchos municipios decidiesen invertir en incineradoras. Los problemas generados por esta práctica, tales como la emisión de gases con alto contenido en contaminantes y la necesidad de utilizar un combustible adicional, han propiciado la investigación de nuevas alternativas, entre las que destacan la gasificación y la pirólisis.

Existen diferentes conceptos que es conveniente aclarar para definir con exactitud los residuos sólidos urbanos, dentro de la estrategia de obtener energía a partir de residuos, o *EfW (Energy from Waste)*. A partir de *MSW (Municipal Solid Waste)* se puede obtener *WDF (Waste Derived Fuel)*, que se puede definir como “grupo heterogéneo de residuos no peligrosos que no dejan de serlo al ser usados para generar energía sin el gran impacto ambiental de su eliminación en vertederos” (Cozens et al., 2012). Se denomina *RDF (Refuse Derived Fuel)* a los residuos sin especificación obtenidos a partir de *MSW* y

materiales industriales que se someten a un proceso básico para incrementar su poder calorífico. Finalmente, se considera SRF al combustible derivado de residuos que cumple con unas estrictas especificaciones. Es esta fracción la que se puede considerar como RSU.

Los RSU se someten a un proceso de preparación antes de poder ser utilizados como combustible. El residuo es previamente secado para reducir los altos niveles de humedad. Se incluyen también varias etapas de separación (tanto manual como magnética), reducción de tamaño y compactación antes de alcanzar su estado final, normalmente en forma de pellets, como se aprecia en la figura 2-1.

Figura 2-1. Producto final de SRF en forma de pellets (Shah et al., 2013)



2.1.2 Criterios de calidad

Se denomina RSU al combustible sólido obtenido a partir de residuos no peligrosos que cumple con las normas europeas especificadas por el Comité Europeo de Normalización (CEN). Los principales criterios que determinan su calidad como combustibles son el poder calorífico, el nivel de humedad, el contenido en cenizas, los niveles de contaminantes indeseables y las propiedades fisicoquímicas. Dichos criterios se pueden englobar en tres grandes clases de características (Cozens et al., 2012).

2.1.2.1 Características económicas

Afectan principalmente al valor financiero del combustible. Condicionan la tasa de salida al mercado energético y la posibilidad de reclamar ingresos por subvenciones. Destacan los siguientes aspectos:

- Contenido en biomasa: Definido como la fracción biodegradable de carbono (expresado como C-14) del total de carbono presente en el residuo. Es un factor clave, puesto que la energía generada con esa fracción es considerada renovable, y por lo tanto marca la cuantía de la subvención a recibir. El contenido típico en biomasa debe ser superior al 80% (European

Commission – Directorate General Environment, 2003). La tabla 2-1 divide los combustibles en clases según el porcentaje.

- Poder calorífico inferior (PCI): Clasificado según el valor energético del combustible al recibirlo, es decir, analizado en laboratorio sin sufrir ningún proceso de transformación, para ofrecer un resultado más representativo.

La tabla 2-1 muestra la clasificación de las características económicas del combustible, que están relacionadas entre sí. La clase V no tiene la calidad suficiente para asegurar la viabilidad de una planta a pequeña escala. En caso de que se pretenda utilizar los RSU para la combustión, se recomienda $PC > 6$ MJ/kg, para asegurar la autosuficiencia de la combustión, es decir, que no se necesite un combustible adicional.

- Nivel de humedad: Factor crítico debido a su influencia en el poder calorífico. Un alto contenido en humedad implica mayor volumen de gas por cada unidad de energía, por lo que para una misma generación energética el tamaño de los equipos de limpieza será mayor, aumentando los costes. Además, reduce la temperatura del proceso, pudiendo necesitarse un combustible suplementario para asegurar la operación, resultando en mayores emisiones. Por otro lado, la presencia de vapor de agua influye mucho en las propiedades del gas de síntesis generado.

La tabla 2-1 muestra las distintas clases de combustibles según su nivel de humedad cuando se recibe. La clase I (<10%) corresponde a pellets, residuos de polímeros y resinas, tortas de filtración, carbón activo, etc. La clase V (<40%) tiene un PCI aproximado de 3 MJ/kg.

Tabla 2-1. Características económicas (Cozens et al., 2012)

Classification property	Unit	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
Biomass content (as received)	% (mean)	≥90	≥80	≥60	≥50	<50
Net calorific value (as received)	MJ/kg (mean)	≥25	≥20	≥15	≥10	≥6.5
Moisture content	% wt/wt (mean)	≤10	≤15	≤20	≤30	<40

2.1.2.2 Características técnicas

Las propiedades fisicoquímicas de los combustibles afectan a los parámetros de operación del proceso, condicionando su viabilidad técnica. Los principales factores técnicos son los siguientes:

- Contenido en cloro: Puede producir corrosión y acumulación de escoria en los equipos, así como propiciar la formación de compuestos altamente contaminantes como ácido clorhídrico, dioxinas y furanos. El cloro está fundamentalmente presente en residuos orgánicos (que contengan cloruro de sodio, NaCl, y cloruro de potasio, KCl), bolsas de plástico que han sido halogenadas, PVC proveniente de tuberías, restos de papel o madera que hayan sido blanqueados, disolventes industriales, etc.

El límite máximo de cloro es de 0,8% en peso (base seca), puesto que un contenido mayor hace prácticamente inasumible el coste de limpieza. La tabla 2-2 muestra la clasificación según los porcentajes. Un combustible de la clase I o II es viable para plantas a pequeña escala.

- Contenido en cenizas: Es la fracción mineral inorgánica que queda como residuo tras el consumo del combustible. Los elementos mayoritariamente presentes son silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), azufre (S) y fósforo (P), variando su concentración según la procedencia del combustible.

Un alto porcentaje de cenizas precisa de un eficaz sistema de eliminación, además de reducir considerablemente el PCI de los RSU. Además, la temperatura del proceso está condicionada por la temperatura de sinterización de la ceniza, que puede reblandecerse y adherirse a las paredes de los equipos, inhabilitándolos. Un combustible de clase V (<50%) suele tener un PCI menor de 6,5 MJ/kg.

- Densidad aparente (ρ_B): Determinada por la técnica de formación de RSU empleada, es la característica física más importante. Un valor bajo de densidad (kg/m^3) aparente supone menor PC por unidad de volumen, además de una mayor dificultad de control de proceso (el control de la alimentación debe ser más preciso). Implica también mayores costes de transporte y un mayor espacio necesario para su almacenamiento.

El valor típico de los residuos es aproximadamente 100 kg/m^3 . Siguiendo la clasificación de la tabla 2-2, la clase I es característica de biofuel sólido en forma de ladrillos o pellets.

Tabla 2-2. Características técnicas (Cozens et al., 2012)

Classification property	Unit	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
Chlorine content (dry)	% wt/wt (mean)	≤0.2	≤0.6	≤0.8	-	-
Ash content (dry)	% wt/wt (mean)	≤10	≤20	≤30	≤40	<50
Bulk density (as received)	kg/m ³ (mean)	>650	≥450	≥350	≥250	≥100

2.1.2.3 Características ambientales

Algunos elementos presentes en el combustible pueden generar contaminantes altamente nocivos tras sufrir procesos térmicos. Es necesario tener en cuenta, además de la composición, el diseño y las condiciones de operación de los sistemas y equipos empleados para conseguir una visión amplia de las consecuencias ambientales del combustible.

- Contenido en mercurio (Hg): Elemento tóxico para el medio ambiente y la salud humana. Su presencia se debe principalmente a los lodos industriales, las tortas de filtración y a los residuos electrónicos, que en mayor o menor medida forman parte de los residuos que generan el combustible. Su peligrosidad se debe a su alta presión de vapor y su gran volatilidad, por lo que escapa con los gases efluentes.

En la tabla 2-3 se muestra la clasificación de los combustibles según su concentración. Las clases I y II son apropiadas para el uso del combustible a pequeña escala. Las clases IV y V no son tenidas en cuenta por superar el valor límite permitido.

- Contenido en cadmio (Cd): Elemento tóxico que puede acumularse en la agricultura, por lo que supone un peligro potencial para el ser humano. Volatiliza principalmente como parte de compuestos clorados y óxidos. Está presente en pinturas, disolventes industriales, residuos electrónicos, baterías y metales electrochapados.
- Contenido en otros metales pesados: Se incluyen en esta clasificación elementos tales como plomo (Pb), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), manganeso (Mn), níquel (Ni) y vanadio (V). Estos componentes volatizan como compuestos clorados y óxidos, que pueden ser abatidos en su mayoría por los sistemas de control de polución del aire. Los compuestos no volátiles permanecen en la ceniza.

El máximo valor permitido para el conjunto de metales pesados es de 2.500 mg/kg. Un contenido mayor se considerara como residuo peligroso con el código H14 por ecotoxicidad (directiva 67/548/CE).

Tabla 2-3. Características ambientales (Cozens et al., 2012)

Classification property	Unit	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
Mercury (Hg) (as received)	mg/MJ (Median)	≤0.02	≤0.03	≤0.06	-	-
	mg/MJ (80th percentile)	≤0.04	≤0.06	≤0.12	-	-
Cadmium (Cd) (as received)	mg/MJ (Median)	≤0.1	≤0.3	≤1.0	≤5.0	≤7.5
	mg/MJ (80th percentile)	≤0.2	≤0.6	≤2.0	≤10	≤15
Sum of heavy metals (HM) (as received)	mg/MJ (Median)	≤15	≤30	≤50	≤100	≤190
	mg/MJ (80th percentile)	≤30	≤60	≤100	≤200	≤380

2.1.3 Especificaciones típicas

Para que la operación de gasificación sea más sencilla conviene que los RSU presenten una serie de propiedades, definidas por Niessen et al. (1996). Alcanzar estas especificaciones viene determinado por la calidad del proceso de formación del combustible. Si no se consigue separar la suficiente cantidad de vidrios y metales, el PC del combustible se reducirá, generando además constantes problemas de operación que harán que los costes de la producción sean inviables. La tabla 2-4 a continuación muestra la serie de especificaciones que deben cumplir los RSU (en forma de pellets).

Tabla 2-4. Características típicas de los RSU para gasificación

Diámetro	10 – 15 mm
Longitud	50 – 150 mm
Densidad aparente	500 – 700 kg/m ³
Poder Calorífico Inferior	16 – 18 MJ/kg
Humedad	6- 10 %
Materia Volátil	71,1 %
Carbón Fijo	11,4 %
Azufre	0,5 %
Cloro	0,4 – 0,6 %
Total de no combustibles	11 %

2.2 Posibilidades técnicas en el diseño del gasificador

Existen diversas configuraciones para el diseño del gasificador. Se pueden dividir en dos grandes grupos: gasificadores de lecho fijo y gasificadores de lecho fluido.

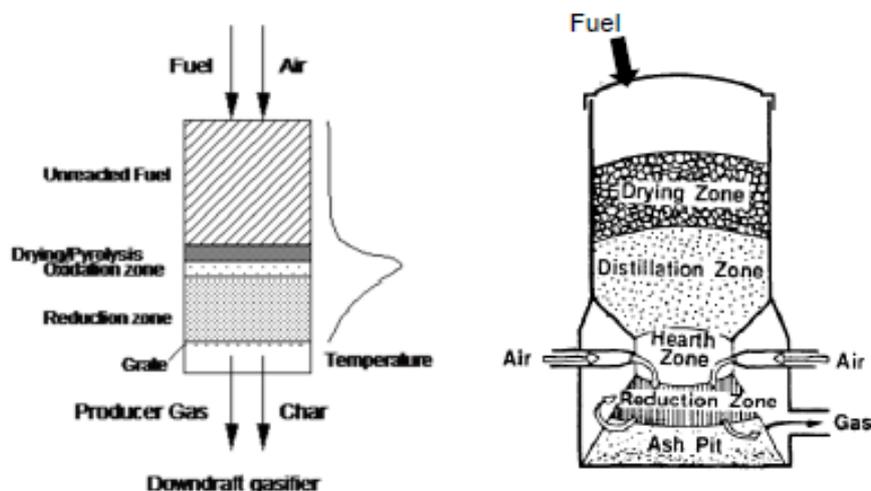
2.2.1 Lecho fijo

Esta configuración de gasificadores dispone de una rejilla donde se soporta el combustible alimentado, manteniendo así una zona estacionaria de reacción. Tienen la ventaja de su facilidad de diseño y operación, pero resulta muy complicado mantener una temperatura y una concentración de gas uniforme en todo el lecho, lo que deriva en un gas de síntesis con unas condiciones muy variables. De este modo, no están especialmente indicados para la generación energética a gran escala. Las condiciones de operación vienen determinadas por el sentido de la corriente del agente gasificador, que puede ser en isocorriente o en contracorriente, lo que define los dos tipos de lechos posibles.

2.2.1.1 Corriente descendente

El flujo de aire se introduce por la parte superior del gasificador, en corriente paralela con la alimentación de combustible, obteniéndose el gas de síntesis por la parte inferior. Su utilización ha estado muy relacionada con los motores de combustión interna a lo largo de la historia. Su uso no está recomendado para combustibles generados a partir de residuos, puesto que los altos niveles de cenizas pueden obstruir el equipo.

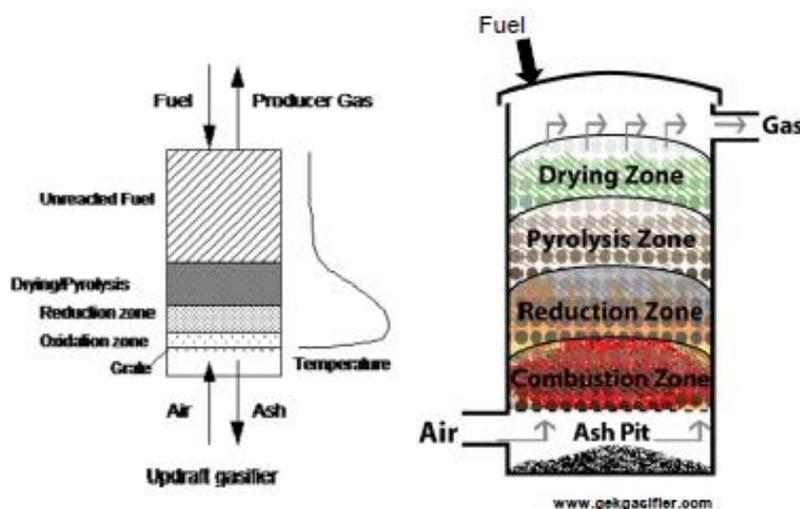
Figura 2-2. Gasificador de corriente descendente (Williams, 2013)



2.2.1.2 Corriente ascendente

El flujo de aire es introducido por la parte inferior, de manera que recorre el equipo en contracorriente con los RSU alimentados. Por este motivo, la oxidación parcial se produce en la parte inferior, y el secado del combustible en la superior, de modo que la temperatura de salida del gas de síntesis es menor, al salir por la parte superior. Esta bajada de temperatura conlleva unas menores pérdidas, por lo que el rendimiento del equipo es mejor. Sin embargo, se genera también un mayor porcentaje de tras, lo que imposibilita su uso para generación de potencia, debido al costoso sistema de limpieza necesario. Esta configuración es típica para el uso directo del gas en calderas u hornos. La figura 2-3 muestra la distribución de las corrientes.

Figura 2-3. Gasificador de corriente ascendente (Williams, 2013)



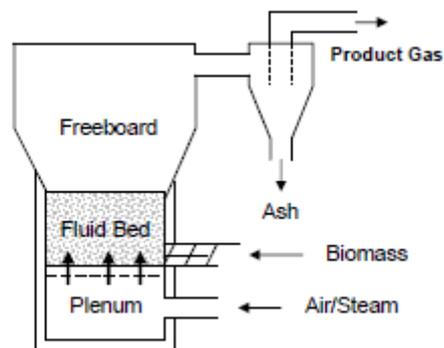
2.2.2 Lecho fluido

Las partículas de combustible se introducen en un lecho donde las partículas de material inerte o las propias cenizas del combustible son fluidizadas por la corriente de aire/vapor ascendente. Este diseño proporciona unos altos coeficientes de transferencia de materia y calor. Su buen funcionamiento con distintos tipos de combustibles, así como su variedad en las condiciones de operación hacen de los lechos fluidos han hecho que se extienda su uso para la generación eléctrica a gran escala. Permiten diferentes calidades de combustible, variados agentes fluidificantes, distintos tipos de catalizadores y flexibilidad en la temperatura y el tiempo de residencia del gas, entre otras ventajas. Según la velocidad del agente fluidizante se pueden dividir en dos tipos: lecho fluido burbujeante y lecho fluido circulante.

2.2.2.1 Lecho fluido burbujeante

En este tipo de lecho la velocidad del gas debe ser suficiente para que las partículas sólidas del combustible burbujeen y adopten un comportamiento fluidodinámico parecido al de los líquidos. Se añade al lecho un material térmicamente inerte para controlar la temperatura. El arrastre de las cenizas hace que sea necesaria una limpieza inmediatamente posterior para abatir las partículas, principalmente con ciclones. La calidad del gas de síntesis producido, la facilidad de la operación, y el relativamente bajo coste hacen que sea un buen diseño para la gasificación de RSU. La figura 2-4 muestra la configuración de este tipo de gasificador.

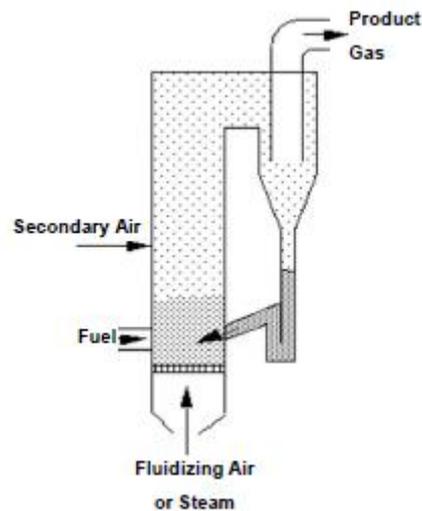
Figura 2-4. Gasificador de lecho fluido burbujeante (Williams, 2013)



2.2.2.2 Lecho fluido circulante

Si la velocidad del gas aumenta considerablemente, el lecho de sólidos comienza a expandirse, de manera que la cantidad de partículas que fluyen por la parte superior y salen con la corriente de gases crece. Se acopla por tanto un sistema de separación de partículas (ciclón) que las retorna directamente a la cámara donde se fluidiza el combustible. La densidad del lecho por unidad de longitud es bastante menor que en el lecho burbujeante, del orden de 560 y 720 kg/m, respectivamente (Babcock et al., 1992). Para conseguir este comportamiento, la velocidad normal del gas debe aumentar desde los 1,5-3,5 m/s de los lechos burbujeantes hasta los 9 m/s de los lechos circulantes. La figura 2-5 muestra la configuración normal de lechos fluidos circulantes.

Figura 2-5. Gasificador de lecho fluido circulante (Williams, 2013)

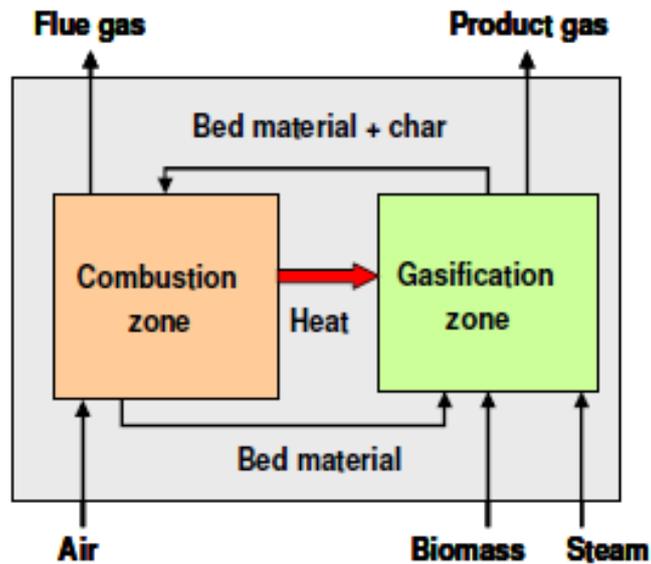


El aumento de la velocidad del gas hace que, para una misma sección de área transversal, el caudal sea mayor. Así es posible aumentar el caudal de combustible y de aire, por lo que se produce mayor volumen de gas para una misma altura de lecho en el caso de que sea circulante. Para alcanzar la misma producción con un lecho burbujeante es necesaria una altura de equipo mucho mayor, de ahí la ventaja de este tipo de equipos.

La alta velocidad de este tipo de lechos hace que una importante cantidad de material se escape con el gas, por lo que se incorpora un ciclón que recupera las partículas, que se pueden recircular hacia otra cámara, permitiendo que la gasificación se pueda realizar de un modo indirecto. Esto se realizaría con dos cámaras divididas donde la gasificación de las partículas del combustible y la combustión del coque para el aporte necesario de calor se hagan de manera independiente. La figura 2-6 muestra el funcionamiento de la configuración de la gasificación indirecta.

La alimentación de combustible se realiza a una cámara con un lecho de material inerte fluidizado con vapor, donde se produce la gasificación. Las partículas del lecho se ven arrastradas con el gas de síntesis y conducidas mediante un ciclón hacia una cámara de combustión. El coque carbonizado del combustible se quema, transfiriendo la energía al material inerte del lecho, que es conducido de vuelta a la cámara de gasificación, suponiendo el aporte energético necesario para mantener controlado el proceso. De este modo, el gas efluente de la combustión se separa del gas de síntesis, que ya no contiene nitrógeno proveniente del aire ni dióxido de carbono de la combustión. El gas de síntesis producido tiene una calidad superior, ya que al no estar diluido con el nitrógeno proveniente del aire su poder calorífico inferior aumenta considerablemente, de 4-7 MJ/Nm³ a 10-18 MJ/Nm³

Figura 2-6. Gasificación indirecta (Gómez Barea, 2009)



Una vez analizados los distintos diseños posibles, la tabla 2-5 recoge la potencia térmica que puede generar cada diseño, pudiendo atribuirse un tipo de gasificador adecuado según la escala de producción de la planta (Morris, 1998). El lecho fijo de corriente descendente está especialmente indicado para la generación de potencia a pequeña escala, mientras que tanto el lecho fijo de corriente ascendente como el lecho fluido burbujeante pueden ser utilizados a mediana escala también. Por su parte, el lecho fluido circulante ofrece las mejores perspectivas para su uso a gran escala.

Tabla 2-5. Potencia térmica de los diseños de gasificadores

Diseño del Gasificador	Potencia Térmica
Lecho Fijo Corriente Descendente	0,001 – 1 MW
Lecho Fijo Corriente Ascendente	1,1 – 12 MW
Lecho Fluido Burbujeante	1 – 50 MW
Lecho Fluido Circulante	10 – 200 MW

2.3 Contaminantes principales del gas de síntesis

Los componentes del gas están determinados por la procedencia de origen del combustible utilizado. En el caso de residuos, el gas presenta una serie de contaminantes muy perjudiciales tanto para el medio ambiente como para los equipos de generación de potencia posteriores. De este modo, se hace estrictamente necesario un sistema de depuración del gas. El nivel de limpieza necesario queda determinado por el uso final del gas. Para el caso de las pilas de combustible, la depuración debe ser muy exhaustiva, como se detallará posteriormente en el capítulo 3.

Los principales contaminantes de la corriente de gas son partículas, tars, compuestos alcalinos, nitrogenados, clorados y sulfurados. Sus principales consecuencias y alternativas de abatimiento se detallan a continuación.

2.3.1 Partículas

La presencia de partículas en la corriente de gas puede provocar la obstrucción de los equipos, debido a su deposición continua. En el gasificador pueden obstruir las zonas de paso del gas y bloquear los centros activos. La cantidad de partículas y polvo presente viene determinada principalmente por el contenido en cenizas y el tamaño del combustible alimentado, que propicia que los finos escapen arrastrados por la corriente de gas.

Los métodos de eliminación de partículas son muy variados. La elección del sistema vendrá determinada por la limpieza obtenida y el coste del equipo.

- Ciclones: Se consigue un rendimiento cercano al 90% para partículas de un tamaño superior a 5 μm . Soportan temperaturas muy altas, de hasta 900 $^{\circ}\text{C}$.
- Filtros de mangas: Se elimina la práctica totalidad de las partículas de un tamaño comprendido entre 0,1 y 100 μm . Al soportar también altas temperaturas, su uso combinado con un ciclón puede ser una configuración especialmente indicada para este estudio.
- Filtros electrostáticos: Presentan un rendimiento del 99% para tamaños de partícula inferiores a 0,1 μm . Su alto precio acompañado de la complejidad de operación y el hecho que la temperatura máxima permitida son 500 $^{\circ}\text{C}$ (el gas sale del gasificador aproximadamente a 850 $^{\circ}\text{C}$, por lo que sería necesaria una etapa previa de enfriamiento) hacen que no sea una opción a tener en cuenta.
- Scrubbers: Con el lavado de los gases se conseguirían eliminar las partículas de más de 1 μm , pero la temperatura no debe superar los 100 $^{\circ}\text{C}$, para asegurar que el agua no evapore, por lo que su uso también queda muy restringido.

2.3.2 Alquitranes

Se considera alquitranes o *tars* a los hidrocarburos formados durante la gasificación que contengan varios átomos de carbono y que condensen a temperaturas entre 200 y 600 °C, es decir, bajo las condiciones de operación de los equipos corriente abajo. La tabla 2-6 muestra su clasificación según las fases de formación (Milne y Evans, 1998).

Tabla 2-6. Formación de alquitranes

Categoría	Temperatura de formación	Componentes principales
Primarios	400 – 600 °C	Oxigenados y éteres fenólicos
Secundarios	600 – 800 °C	Éteres heterocíclicos y alquifenoles
Terciarios	800 – 1000 °C	Aromáticos polinucleicos

Los primarios son productos de la pirolisis. Conforme aumentan de temperatura se van transformando en secundarios y terciarios, variando las proporciones según las condiciones del gasificador. El contenido total de alquitranes a la salida del gasificador puede variar entre 0,1 y 10%, por lo que su eliminación es un factor crítico, ya que cuando la temperatura del gas baja a lo largo de la planta se produce la condensación y posterior deposición de carbono en equipos como compresores, intercambiadores de calor, filtros cerámicos, turbinas de gas, motores, pilas de combustible, etc. Desgraciadamente, su eliminación reduce mucho el poder calorífico del gas, puesto que los tars pueden suponer más del 10% del contenido energético. Los métodos de eliminación de alquitranes se pueden dividir en primarios y secundarios.

Métodos primarios: Son los que se aplican dentro del gasificador y afectan a su diseño.

- Aumento del caudal de vapor: Para gasificadores con vapor, aumentar el caudal reduce los niveles de alquitranes y coque. Esto conlleva mayor necesidad de aire para mantener la temperatura, por lo que el poder calorífico del producto se ve seriamente afectado, como se comentó previamente.
- Entrada de aire secundario: Supone un aumento de la temperatura, que favorece la destrucción térmica. Sin embargo, como en el caso anterior, se reduce el poder calorífico del gas.
- Uso de catalizadores: El empleo de materiales del lecho como dolomita, caliza u olivino, que actúen como catalizadores, es una buena opción para reducir los niveles de alquitranes. Debe controlarse entonces los niveles de azufre, coque y cenizas, pues actúan como inhibidores.

Métodos secundarios: Se aplican tras el paso por el gasificador

- Scrubbers: Su condensación tras el paso de una corriente de agua donde se disuelven es el método más sencillo de eliminación. De este modo se arrastraría también partículas, ácido clorhídrico, óxidos de azufre y metales alcalinos. Sin embargo la corriente de agua quedaría altamente contaminada, por lo que sería necesario un costoso proceso de eliminación.
- Craqueo térmico: A temperaturas superiores a 1200 °C los alquitranes se descomponen en gases más ligeros. De este modo, se conseguiría su eliminación sin perder poder calorífico, ya que seguiría el carbono presente. Sin embargo, esta opción conlleva grandes inconvenientes, puesto que las altas temperaturas podrían provocar la sinterización de la ceniza, además de graves daños en el refractario y en los intercambiadores de calor. Este método de eliminación de alquitranes aún no está disponible comercialmente por estos precisos motivos.
- OLGA: Se trata de un sistema ideado por el ECN (Energy Research Centre of Netherlands), donde se el gas circula por una torre de absorción en contracorriente con un solvente especial. Después esta corriente saturada es regenerada en un stripper de aire caliente o vapor, por lo que los alquitranes se pueden reconducir al gasificador, aumentando la eficiencia térmica del sistema global. La principal ventaja es que los elimina antes de la condensación del agua, de manera que se evita tener una corriente muy contaminada. Precisa de un gas libre de polvo, que se eliminan previamente en filtros a alta temperatura, y un enfriador del gas. Este sistema resulta muy novedoso y su uso será ampliamente investigado en los próximos años.

La ausencia de un proceso efectivo y barato para la eliminación de alquitranes es el principal impedimento para el desarrollo comercial de la gasificación y de los ciclos combinados. Debe ser parte central de futuras investigaciones.

2.3.3 Compuestos alcalinos

Los metales alcalinos como sodio y potasio presentes en el combustible pueden acarrear serios problemas al sistema, ya que son volátiles a altas temperaturas y se depositan al enfriarse el gas. Entre estos problemas destacan la formación de escoria con la sinterización, la posible deposición en las cenizas volantes del gasificador provocando la defluidización del lecho o la reacción con los electrolitos de la pila de combustible. La concentración típica del sodio en los gases procedentes de residuos es de 3000 a 5000 ppm, mientras que la de potasio está normalmente entre 2000 y 3000 ppm (Klein et al., 2003).

La mayoría de estos compuestos, junto con otros metales pesados como cadmio y plomo, tienen una temperatura de condensación entre 500 y 650 °C, a partir de la cual comienzan a depositarse sobre las partículas, pudiendo efectuarse su eliminación conjunta.

2.3.4 Compuestos nitrogenados

Al realizarse la combustión parcial del combustible en presencia de aire, parte del nitrógeno introducido reacciona también. Debido a la atmósfera reductora de la gasificación, se previene la oxidación de elementos como el azufre o el nitrógeno. Por lo tanto el nitrógeno se encuentra principalmente en forma molecular (N_2), amoníaco (NH_3) y cianuro (HCN), siendo mínima la concentración de NO_x .

Los problemas que genera el amoníaco son principalmente medioambientales, puesto que su presencia favorece la generación de NO_x en motores y turbinas. Su eliminación se puede conseguir mediante wet scrubbers (donde el gas se debe enfriar previamente hasta los 50 °C) o mediante su paso a través de un catalizador. Un lecho metálico o de dolomita puede conseguir la eliminación de hasta el 99% del amoníaco alimentado (Klein, 2002) mediante la reacción [2.1]. Cabe destacar la posibilidad de eliminar simultáneamente alquitranes y amoníaco a través de un lecho de dolomita. Esta configuración será analizada más adelante, junto con las características y propiedades de la dolomita.



Las pilas de combustible de alta temperatura, gracias a su ánodo de níquel, actúan como catalizadoras del amoníaco, reformándolo. Por lo tanto, el contenido en amoníaco no es un factor crítico para los gases cuando se destinan a una pila de combustible, como se comentará en el capítulo 3.

2.3.5 Compuestos clorados

El cloro presente en el combustible puede permanecer retenido en las cenizas o volatilizarse y fluir con el gas en forma de ácido clorhídrico, HCl . El porcentaje volatilizado depende mucho de la variación de la temperatura en el gasificador, como se detallará en el apartado 4.6.

Los ácidos de halógenos como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido bromhídrico (HBr) son muy dañinos para el sistema, pues provocan graves problemas de corrosión. Además, actúan como veneno de los electrolitos de las pilas de combustible, cuyo componente principal es el níquel (para las pilas de combustible de óxidos sólidos), por lo que su eliminación se antoja muy crítica. La concentración de HBr suele variar entre 30 y 200 ppm, mientras que el principal

contaminante de este tipo de compuestos es el HCl, cuya concentración inicial varía entre 3.000 y 6.000 ppm en el gas bruto generado a partir de los RSU (Klein et al., 2003).

Los principales métodos de eliminación son los siguientes:

- Dry-scrubbers: Basados en la adsorción química del cloro en sorbentes como carbonatos de sodio y óxidos de calcio. Se puede conseguir la eliminación de HCl hasta concentraciones más bajas que 1 ppmv de HCl, usando como adsorbente bicarbonato de sodio (NaHCO_3) o minerales activos que lo contengan (como la trona), a temperaturas entre 400 y 500 °C (Van Paasen et al., 2006).
- Water scrubbers: El agua absorbe bastante bien el HCl. Algunos modelos matemáticos aseguran que, al condensarse, el agua producida en la gasificación puede absorber hasta 500 ppm de HCl (Van Paasen et al., 2006). Sin embargo, la corriente de agua de salida está altamente contaminada, por lo que su depuración elevaría demasiado los costes.
- Caustic scrubbers: Procedimiento efectivo para la eliminación conjunta de compuestos clorados y sulfurados mediante el uso de sosa o hidróxido de sodio (NaOH). Puede ser útil como paso previo a una depuración posterior, puesto que la limpieza obtenida no es suficiente.

2.3.6 Compuestos sulfurados

El azufre, al igual que el cloro, es un elemento venenoso para el níquel presente en los electrolitos de las pilas de combustible ya que pasiva los centros activos. Como sucede con el nitrógeno, la atmósfera reductora de la gasificación hace que el azufre esté presente en forma de ácido sulfhídrico (H_2S) y sulfuro de carbonilo (COS) en vez de oxidarse para dar SO_x . Es un contaminante más peligroso que el cloro, puesto que sus efectos pueden ser irreversibles si la concentración es demasiado alta.

Existen diversos sistemas para la eliminación del azufre de las corrientes gaseosas:

- Membrana de separación: Diseño basado en la diferencia de permeabilidad de los componentes del gas. Se puede conseguir reducir la concentración de H_2S hasta valores inferiores a 1 ppm. Sus inconvenientes principales es la poca fiabilidad más allá de la producción a pequeña escala, además de que la temperatura del gas debe estar entre 20 y 50 °C. No es una opción especialmente señalada para el diseño de la planta. El azufre obtenido por este método se puede transformar en S elemental mediante el proceso Claus.
- Absorción: Ya sea física o química, la absorción promete concentraciones de salida de entre 1 y 2 ppm. Ambos procesos están especialmente indicados para depurar grandes volúmenes de gas, pero se ven muy afectados por la presión parcial de los gases ácidos. La absorción física

(mediante rectisol) está favorecido por altas presiones parciales de H_2S , mientras que la absorción química en solventes de aminas precisan de una presión parcial muy baja. La temperatura en ambos casos debe ser bastante baja, menos de $100\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que su uso también es limitado. El azufre obtenido también se puede transformar en S elemental mediante el proceso Claus.

- Lecho de sorbentes basados en calcio: Gran variedad de estudios aseguran que minerales como la dolomita ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) y la caliza (CaCO_3), generalmente tras un proceso previo de calcinación, eliminan el H_2S a temperaturas entre 800 y $900\text{ }^\circ\text{C}$ con gran eficacia. El hecho de que la dolomita pueda actuar también como catalizador de alquitranes y NH_3 junto con el bajo coste del material indican que un lecho de dolomita puede ser implantado en el sistema de limpieza con unos resultados muy satisfactorios. Dichos estudios se analizarán con posterioridad para decidir la configuración del sistema final.
- Lechos de óxidos metálicos: Existe una gran variedad de lechos de este estilo: MnO , CuO , ZnO , ZnFe_2O_4 , ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 , Fe_2O_3 , etc. Permiten reducir la concentración de H_2S hasta valores cercanos a $0,5\text{ ppm}$, a temperaturas entre 400 y $500\text{ }^\circ\text{C}$. Dado el alto coste de estos materiales, se antoja vital la capacidad de regeneración del lecho. Merkel et al. (2003), en su estudio sobre el diseño de un sistema de limpieza para desarrollar un gas ultralimpio, aseguran que los pellets de última generación basados en óxidos de cinc y titanio tienen la capacidad de regeneración mayor, por lo que el estudio se centrará en este tipo de lecho.

El componente mayoritario es H_2S , pero también existe una fracción de COS , que estará presente según la siguiente reacción



En las condiciones de operación de la planta, la fracción de COS es significativamente inferior a la cantidad de H_2S , por lo que a efectos prácticos en este estudio se considera la reacción en equilibrio. Los esfuerzos para la eliminación de azufre se centrarán en el abatimiento de H_2S , que tendrá asociada una fracción de COS según la temperatura y la fracción de los otros compuestos presentes en la reacción [2.2]. Este hecho se analizará con más detalle en el capítulo 4.

3 GENERACIÓN ELÉCTRICA CON PILAS DE COMBUSTIBLE

Existen gran variedad de configuraciones de las pilas, dependiendo del electrolito usado, el combustible que se debe usar y la tolerancia a los contaminantes, entre otros factores. A continuación se analizarán y esta gama de diseños y se seleccionará la pila más adecuada para la planta.

3.1 Tipos de pilas de combustible

Una de las principales diferencias entre las pilas de combustibles radica en su temperatura de operación, pudiéndose clasificar entre pilas de baja temperatura (50-200 °C) y pilas de alta temperatura (650-1.000 °C).

Los diseños que más destacan entre las pilas de baja temperatura son las alcalinas (*AFC* son sus siglas en inglés), las de membrana de intercambio de protones (*PEMFC*), las de uso directo de metanol (*DMFC*) y las de ácido fosfórico (*PAFC*). Entre las pilas de alta temperatura destacan las de carbonato fundido (*MCFC*) y las de óxidos sólidos (*SOFC*). Su denominación viene marcada según el tipo de electrolito que utilicen. La figura 3-1 muestra el funcionamiento de cada pila. Los iones móviles circularán del cátodo al ánodo o viceversa según se obtengan del agente oxidante o del combustible, respectivamente. La tabla 3-1 resume las características principales de las pilas de combustible.

La temperatura de operación, cercana a la temperatura de la gasificación, además de poder utilizar CO como combustible, hacen de las pilas de alta temperatura las principales candidatas para su uso en el diseño de la planta de gasificación. El monóxido de carbono actúa como un veneno para los electrolitos de las *PEMFC*, *AFC* y *PAFC*, debido a la presencia de metales preciosos como el platino, por lo que su uso para la generación de energía eléctrica como complemento de la gasificación es inviable, dados los altos niveles de CO presentes en el gas. Esta clase de pilas presentan unos tiempos de arranque relativamente bajos, debido a su baja temperatura, por lo que su uso está especialmente indicado para aplicaciones portátiles, es decir, en vehículos de pilas de combustible. Las pilas de alta temperatura como *MCFC* y *SOFC* no sólo no ven afectado su rendimiento por la presencia de CO, sino que son capaces de reformarlo y usarlo como combustible. Esta clase de pilas está especialmente indicada para la generación de potencia a escala industrial.

Una vez que las pilas de combustible de baja temperatura han sido descartadas por su intolerancia a componentes mayoritarios del gas, se debe hacer un minucioso estudio para escoger la configuración de la pila que más se adapte a las características de la planta.

Las ventajas que presentan las pilas de combustible de alta temperatura son variadas. Las reacciones electroquímicas son más rápidas debido al aumento de los coeficientes cinéticos, por lo que ya no son necesarios electrolitos de metales nobles como catalizadores para acelerar la reacción. Esto conlleva que el CO deja de ser un componente venenoso para la pila, pudiendo ser reformado, además de la reducción de costes. La alta temperatura de operación permite el reformado del CH₄ internamente en la pila, según la reacción [3.1], gracias al calor generado en la pila. Como inconveniente, el uso de combustibles con base de carbono conlleva el riesgo de la deposición de coque en la pila, según la reacción [3.2] (la inversa de la reacción de Boudouard). Este tipo de pilas presentan tiempos de arranque elevados, por lo que están destinadas para su uso con carga constante.

Al ser las de mayor utilidad en este proyecto, las pilas analizadas con mayor profundidad serán las *MCFC* y las *SOFC*.



Figura 3-1. Funcionamiento de las pilas de combustible (San Martín et al., 2009)

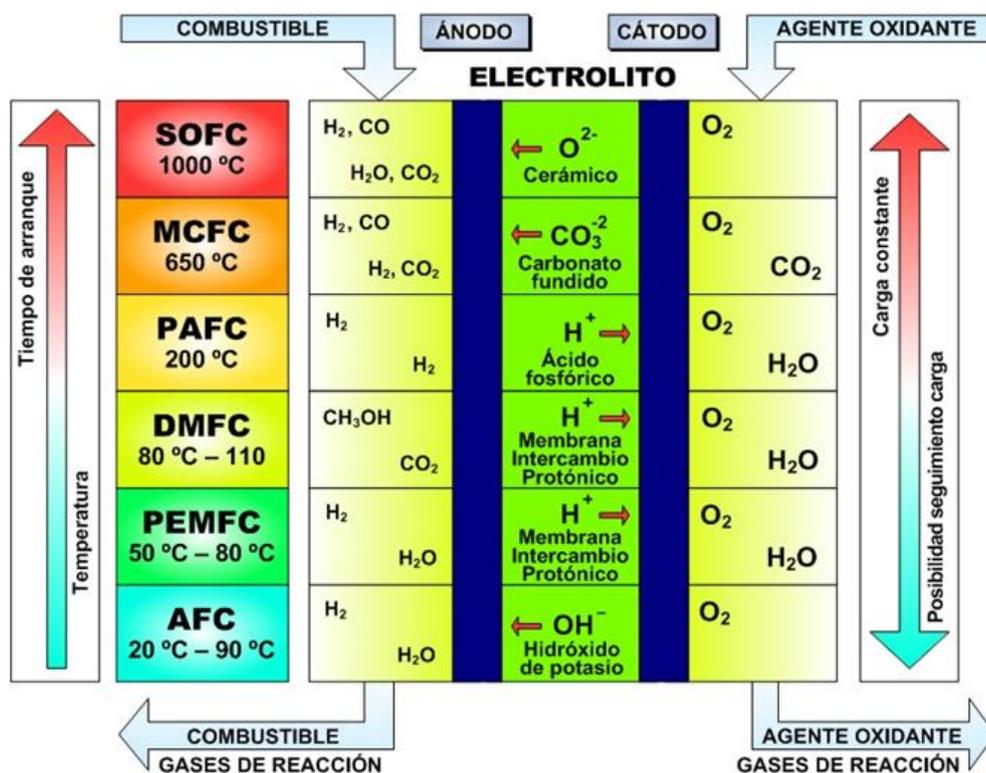


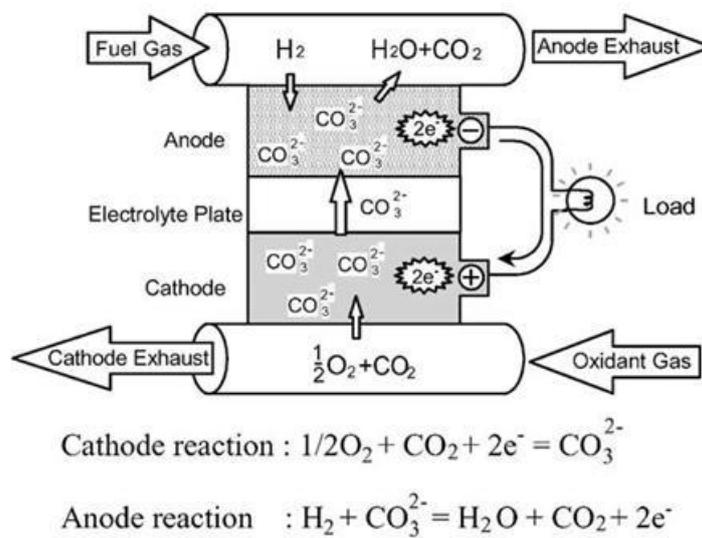
Tabla 3-1. Características de las pilas de combustible

Tipo	<i>AFC</i>	<i>PEMFC</i>	<i>DMFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Electrolito	Hidróxido de potasio	Membrana de polímero	Membrana de polímero	Ácido fosfórico	Carbonatos alcalinos	Ytria-Stabilized Zirconia
Temperatura de operación	20-90 °C	50-80 °C	80-110 °C	180-220 °C	650-700 °C	750-1.000 °C
Iones móviles	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²
Estado del electrolito	Solución acuosa	Sólido	Sólido	Líquido inmovilizado	Líquido inmovilizado	Sólido
Catalizador del ánodo	Metales no preciosos	Platino	Platino	Platino	Níquel	Níquel
Agente oxidante	Oxígeno, aire	Oxígeno, aire, agua	Oxígeno, aire, agua	Oxígeno, aire, agua	Oxígeno, aire, dióxido de carbono	Oxígeno, aire
Combustible	H ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ , CO	H ₂ , CO, (permite reformado)	H ₂ , CO, (permite reformado)
Venenos	CO, CO ₂ , H ₂ S, COS, HCl	CO, H ₂ S, COS, HCl	H ₂ S, COS, HCl	CO, H ₂ S, COS, HCl	H ₂ S, COS, HCl	H ₂ S, COS, HCl
Eficiencia (% PCI)	60-70	40-50	20-30	40-50	50-60	50-60
Rango de potencia	1-10 kW	1 W - 100 kW	1-100 W	10 kW - 1 MW	1-10 MW	10 kW - 10 MW
Aplicaciones	Espaciales y militares	Transporte	Equipos electrónicos portátiles	Residenciales y transporte	Generación de potencia	Generación de potencia

3.2 Pilas de combustible de carbonato fundido

La figura 3-2 muestra el funcionamiento de una *MCFC*. La corriente de entrada al cátodo debe estar compuesta principalmente por O_2 y CO_2 , que durante las reacciones anódicas liberan iones carbonato, CO_3^{2-} . Estos iones circulan hasta el ánodo a través del electrolito, donde reaccionan con el H_2 y el CO de la corriente de combustible, liberando los electrones que pasan al circuito eléctrico para participar en la reacción anódica, cerrando el ciclo de la pila.

Figura 3-2. Funcionamiento de una *MCFC* (K. Sugiura et al., 2003)



El electrolito está hecho de carbonatos alcalinos líquidos sobre una matriz cerámica, mientras que el catalizador del ánodo está compuesto principalmente de níquel. Su temperatura de operación puede variar entre los 650 y los 700 °C. La celda unitaria puede alcanzar una eficiencia de hasta el 60%, y se utilizan para aplicaciones estacionarias, como proveedores de edificios públicos (dentro de la política para reducir la contaminación derivada del consumo eléctrico de los edificios), y ciclos combinados.

Los contaminantes que les afectan y su tolerancia a ellos son enumerados a continuación:

- Sulfuros: Los venenos más peligrosos, principalmente presentes en forma de H_2S , COS y CS_2 . Entre sus efectos destacan la inutilización de los electrodos, además de reaccionar con los electrolitos para formar SO_2 . Concentraciones superiores a 0,5 ppm tienen efectos negativos en el funcionamiento de la pila, siendo irreversibles ante una exposición permanente superior a 10 ppm. Su eliminación del gas de entrada es un aspecto clave para asegurar el correcto funcionamiento de la planta. Para una operación satisfactoria la concentración de H_2S debe ser inferior a 0,1 ppm (Williams et al., 2002).

- Halógenos: La presencia de compuestos como HCl y HF promueven la corrosión del equipo y reaccionan con los electrolitos. Niveles entre 0,1 y 1 ppm son tolerables, por lo que también es muy necesaria su depuración del gas usado como combustible (Cigolotti et al., 2009).
- Siloxanos: La presencia de siloxanos como HMDS (polidimetilsiloxano lineal) y D5 (polidimetilsiloxano cíclico) favorece la deposición de silicatos en los electrodos si la concentración supera las 100 ppm.
- Nitrógeno: La dilución en nitrógeno en los gases provoca pérdidas en el voltaje de las celdas, lo que acarrea un descenso de la potencia generada (Van Paasen, 2006). Además, un gas diluido tiene menor poder calorífico, por lo que la generación de potencia por unidad de volumen sería menor. Desgraciadamente, como se indicó previamente en el apartado 2.3, los costes derivados de la obtención de un gas libre de nitrógeno son inasumibles para la planta.
- Amoníaco: El NH_3 presente en el gas reacciona con los electrolitos para formar NO_x , cuya emisión está muy limitada por sus consecuencias medioambientales, como sucedía con los SO_x . La presencia de níquel como catalizador del ánodo permite el reformado de NH_3 mediante la reacción [2.1]. Sin embargo, las *MCFC* ven reducido su voltaje si la concentración es demasiado alta. Los límites de porcentajes en el gas aceptables varían entre 1 y 3%, según las condiciones de operación de la pila.
- Partículas: Pueden provocar obstrucciones debido a su deposición. Niveles entre 10 y 100 ppm son aceptables.
- Alquitranes: Su presencia puede favorecer la deposición de carbono si se produce la condensación. Para evitarlo, se debe controlar la entrada de vapor al ánodo. Un valor alto dificulta la deposición, pero reduce el poder calorífico del gas. Aumentando la densidad de corriente de la celda (mA/cm^2) también se reduce la deposición de carbono. Los componentes mayoritarios cuando el gas procede de biomasa y residuos son los hidrocarburos aromáticos policíclicos. A partir de 2.000 ppm su presencia es altamente dañina.
- Metales pesados: Elementos como arsénico (As), plomo (Pb), cinc (Zn), cadmio (Cd) y mercurio (Hg) pueden depositarse en las pilas y reaccionar con los electrolitos. La concentración debe oscilar entre 1 y 20 ppm.

Tabla 3-2. Resumen de contaminantes para las *MCFC*

Contaminante	Efectos	Tolerancia
Sulfuros	Reacción con electrolitos, formación de SO _x	0,1-0,5 ppm
Halógenos	Reacción con electrolitos, corrosión	0,1-1 ppm
Siloxanos	Deposición de silicatos	100 ppm
Nitrógeno	Dilución y pérdida de voltaje	-
Amoníaco	Formación de NO _x	1-3 %
Partículas	Obstrucción	10-100 ppm
Alquitranes	Deposición de coque	2.000 ppm
Metales pesados	Deposición, reacción con los electrolitos	1-20 ppm

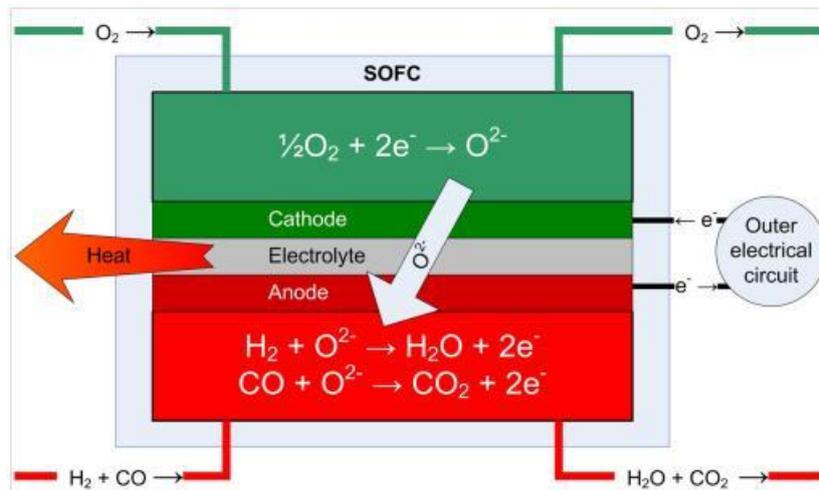
Como se indicó con anterioridad, las *MCFC* precisan de CO₂ en la corriente de entrada del cátodo. Esto se puede conseguir recirculando parte del gas de salida del ánodo, que contiene CO₂. Dicha corriente contendría un porcentaje de H₂ que no habría reaccionado en la pila, por lo que sería necesaria su combustión previa antes de poder introducirlo de nuevo en la pila. Este hecho añade bastante complejidad al sistema, por lo que su viabilidad quedaría bastante en entredicho. Sin embargo, esta aparente complicación supone un nuevo campo de posibilidades, puesto que pueden ser utilizadas para la concentración y posterior eliminación del CO₂ de los gases efluentes en los sistemas generadores de potencia.

En este caso, es preciso que el cátodo también presente la misma tolerancia a los contaminantes que el ánodo, por lo que el coste de la pila sería mucho mayor. Si el gas usado es efluente de un proceso de combustión, compuestos altamente contaminantes como SO_x y NO_x serán introducidos al cátodo. Diversos estudios aseguran que el funcionamiento de la *MCFC* no se ve afectado por los NO_x en concentraciones inferiores a 50 ppm (Kawase et al., 2003). Por otro lado, la tolerancia a los SO_x es inferior a 1 ppm (Williams et al., 2002). Este aspecto se estudiará en el capítulo 4.

3.3 Pilas de combustible de óxidos sólidos

La figura 3-3 muestra el funcionamiento de una pila de combustible de óxidos sólidos, *SOFC*. El combustible entra por el ánodo, donde las reacciones anódicas tienen lugar con la oxidación del H_2 y del O_2 de entrada. Los electrones liberados recorren el circuito eléctrico hasta el cátodo, generando la energía del proceso. En el cátodo el oxígeno de entrada se reduce, y los iones generados transportan la carga eléctrica hasta el ánodo a través del electrolito.

Figura 3-3. Funcionamiento de una *SOFC* (Bang-Møller, 2010)



El electrolito más comúnmente utilizado en este tipo de pilas es el formado por óxido de zirconio (ZrO_2) estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3), conocido como *YSZ* (*Ytria Stabilized Zirconia*, de sus siglas en inglés). Su buena resistencia mecánica y su buen comportamiento electroquímico hacen que su uso sea mayoritario en la actualidad. La conductividad del material alcanza valores óptimos a temperaturas entre 900 y 1000 °C, de ahí que la temperatura de operación de la pila sea tan elevada, aunque la temperatura de operación puede oscilar entre 650 y 1000 °C. El hecho de que la temperatura sea tan elevada supone mejoras en la cinética de las reacciones y el reformado de los compuestos, pero supone elevar los gastos de mantenimiento, puesto que la vida útil de los componentes de la pila se ve reducida.

Los electrodos están formados por compuestos cerámicos que son buenos conductores. Se utiliza níquel (Ni) y óxido de zirconio (ZrO_2) en el ánodo, y permanganato de lantano ($LaMnO_3$) dopado con estroncio (Sr), en el cátodo (Gómez González, 2008). Al igual que ocurre con las *MCFC*, las *SOFC* están especialmente indicados para su uso como complemento a la gasificación para la generación de energía eléctrica. El rendimiento de la celda unitaria suele oscilar entre el 50 y el 60%.

Los contaminantes principales y la tolerancia a ellos se detallan a continuación (Bang-Møller, 2010):

- Sulfuros: Suponen un veneno para el níquel, puesto que su presencia en forma de H_2S pasiva los centros activos. Su peligrosidad aumenta conforme la temperatura es menor. Diversos estudios aseguran que la concentración de H_2S puede superar 1 ppm (Williams et al., 2002). Rostrup-Nielsen et al. (2006) mostraron que, a 800 °C, una concentración de 10 ppm de H_2S no tiene apenas impacto en el funcionamiento de una *SOFC*, mientras que con 50 ppm el voltaje de la celda se ve drásticamente reducido. Consideraron que a partir de 40 ppm las consecuencias en la pila son irreversibles. Si la operación es continuada, los valores aceptables de H_2S están entre 0,5 y 1 ppm.
- Compuestos clorados: Se contabilizan principalmente como HCl. Afectan a los electrodos con el mismo mecanismo que el azufre, pero su efecto es menor. Trembly et al. (2007) aseguran que niveles de HCl inferiores a 1 ppm no afectan al sistema, mientras que se puede conseguir una operación estable cuando la concentración no supera las 20 ppm. Estudios recientes de Aravind et al. (2008) se centran en el desarrollo de un ánodo formado por níquel y *GDC* (*Gadolinia-Doped Ceria*), que alcanzaría una tolerancia de 9 ppm a H_2S y HCl. El futuro de las *SOFC* dependerá en gran medida de su tolerancia a estos compuestos.
- Nitrógeno y amoníaco: Los efectos del nitrógeno en el gas son similares a los comentados para las *MCFC*. En el caso del NH_3 , la capacidad de reformado es mayor, por lo que su eliminación previa no se considera un factor crítico.
- Alquitranes y partículas: La tolerancia es prácticamente idéntica a la comentada para el caso de *MCFC*, así como los problemas derivados de su presencia.
- Metales pesados: Las consecuencias de la presencia de metales pesados en el gas de entrada al ánodo son las mismas que para el caso de *MCFC* comentado anteriormente.

La selección de la pila de combustible que más se adecúe a las características de la planta se realizará en el apartado 4.1.

Tabla 3-2. Resumen de contaminantes para las *SOFC*

Contaminante	Efectos	Tolerancia
Sulfuros	Reacción con electrolitos, formación de SO_x	0,5-1 ppm
Halógenos	Reacción con electrolitos, corrosión	0,5-1 ppm
Nitrógeno	Dilución y pérdida de voltaje	-
Amoníaco	Formación de NO_x	5 %
Partículas	Obstrucción	10-100 ppm
Alquitranes	Deposición de coque	2.000 ppm
Metales pesados	Deposición, reacción con los electrolitos	1-20 ppm

4 DISEÑO DE LA PLANTA DE GASIFICACIÓN

Una vez analizadas las posibilidades técnicas, se procede a diseñar el proceso más adecuado para una planta de gasificación de residuos sólidos urbanos destinada a la generación eléctrica mediante pila de combustible.

4.1 Justificación de las bases de diseño

En este apartado se determinará y justificará el tamaño más adecuado para la planta, el diseño del gasificador seleccionado y el tipo de pila de combustible escogido

4.1.1 Selección del tamaño de la planta

Los residuos son una fuente de energía descentralizada, es decir, repartida por cada lugar donde se asiente una población. Existe la posibilidad de desarrollar una planta de generación eléctrica a gran escala, donde se reúnan los residuos generados de distintas poblaciones alejadas entre sí, para centralizar el proceso. De este modo se podría concentrar la producción y distribuir posteriormente la electricidad producida en mayores proporciones. Sin embargo, la logística complicaría gravemente el proceso, puesto que los costes de transporte aumentarían considerablemente. La calidad del combustible alcanzaría una magnitud crítica, puesto que un contenido excesivo en humedad y cenizas supondría que el poder calorífico de cada unidad de residuos transportada se vería reducido. Además, la heterogeneidad de la alimentación sería otro aspecto a tener en cuenta, debido a las distintas procedencias de los residuos. Estudios posteriores deberían centrarse en la viabilidad de este tipo de producción, teniendo en cuenta los cargamentos de residuos disponibles.

En 2011 se puso en funcionamiento en Lahti, Finlandia, la mayor planta de generación de potencia a partir de residuos del mundo. Se producen 50 MW de electricidad a partir de 250.000 t/año de RSU. Primero tiene lugar la gasificación del combustible en lechos fluidos circulantes, y tras la limpieza del gas, se queman en calderas (la potencia térmica de este parte del proceso es 160 MW, que se puede recuperar parcialmente). La electricidad se genera mediante turbinas. La inversión total del proyecto fue 160 millones de euros, y recibe importantes subvenciones del Estado finlandés. Actualmente la

tecnología de las pilas de combustible no puede alcanzar estos niveles de producción, por lo que se descarta la generación de electricidad a gran escala.

Por todo esto, se ha considerado que la producción a pequeña y mediana escala (entre 0,5 y 5 MWe) ofrece las mejores perspectivas para el desarrollo de la gasificación de los residuos sólidos urbanos. Se ha decidido que la producción objetivo de la planta sea de 3 MWe. A lo largo de este capítulo se desarrollará el diseño de la planta para alcanzar esa potencia eléctrica.

Durante el estudio de este trabajo se ha intentado incluir datos de combustibles generados a partir de residuos en España, para poder analizar la viabilidad de uso y los costes de transporte generados, así como el lugar idóneo para la construcción de la planta. Desgraciadamente, no se han encontrado especificaciones concretas de la producción en España. La mayoría de las industrias del sector consumen el propio combustible que generan, de modo que su venta no se ve como un negocio de la empresa. Este hecho puede ser debido a que el valor añadido del negocio está en la generación eléctrica, y no en la preparación de combustible a partir de los residuos. Los datos publicados están referidos al uso que se le da al combustible (generalmente la incineración) y no específicamente al tratamiento que reciben los residuos para su preparación como combustible.

4.1.2 Selección del diseño del gasificador

Para la selección del gasificador se deben valorar aspectos como la potencia generada, el coste del equipo y la facilidad de operación. Dado que la planta de generación eléctrica que se pretende diseñar es de pequeña/mediana escala (0,5–5 MWe), y suponiendo que el rendimiento de la pila de combustible esté en torno al 50%, la capacidad del equipo debe ser superior a 10 MWt, por lo que los lechos fijos quedan prácticamente descartados. Los lechos fluidos pueden alcanzar la potencia térmica necesaria, pero aumentando los costes. En el caso de los lechos fluidos circulantes, el coste de los equipos y de la operación hace que el uso de la gasificación indirecta a pequeña y mediana escala no sea rentable, por lo que se descarta su utilización.

El diseño escogido finalmente es un gasificador de lecho fluido burbujeante, por la facilidad de operación que presenta. La calidad del gas producido es bastante buena, y con un coste de equipo asumible. Para la selección del agente gasificante se debe decidir entre la gasificación con aire o el uso simultáneo de una corriente de vapor con otra de aire enriquecido. La gasificación con vapor (indirecta) es demasiado cara para la producción a mediana escala, y su uso se asocia a los lechos fluidos circulantes.

La gasificación con vapor y aire enriquecido puede ser una opción viable que mejore la calidad del gas de síntesis a un coste relativamente bajo, por lo que se ha contemplado esta posibilidad. Di Carlo et al. (2012) estudiaron las ventajas de utilizar un lecho fluidizado con aire enriquecido y vapor en la

gasificación de biomasa para generación de potencia mediante la combinación de SOFC y una microturbina de gas. El estudio está orientado a las condiciones de operación de los generadores de potencia, pero se pueden sacar conclusiones de la gasificación. La alimentación era 0,35 kg/h, con una corriente de 0,7 kg vapor/kg biomasa y otra corriente de aire al 50% de pureza de oxígeno, siendo el ratio de entrada de 0,25 kg oxígeno/kg biomasa. La temperatura del reactor era 855 °C. El modelo matemático fue validado con un procedimiento experimental, cuyos resultados fueron analizados. La gran cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono obtenidos además de la considerablemente menor dilución en nitrógeno auguran buenos resultados en la pila de combustible. Queda por validar su funcionamiento con combustible generado a partir de residuos.

Arena et al. (2013) realizaron un estudio sobre gasificación de SRF en lecho fluido burbujeante, cuyos datos serán comentados más adelante. Un test experimental fue llevado a cabo con una mezcla de aire y vapor para la gasificación el ratio vapor-residuo fue fijado como 0,69 kg vapor/kg residuo. Los resultados no fueron concluyentes puesto que la temperatura del reactor bajó considerablemente debido al aumento de las necesidades energéticas de las reacciones endotérmicas de gasificación. Esto supone el descenso de la conversión del carbono o el necesario aumento de la cantidad de aire alimentada para reavivar la combustión y mantener el proceso, lo que conlleva un descenso del poder calorífico del gas producido. De este modo, no está asegurado el correcto funcionamiento de la gasificación de SRF con aire enriquecido y vapor, por lo que su análisis profundo no será llevado a cabo en este estudio.

Por este motivo, se decide diseñar la planta con un gasificador de lecho fluido burbujeante, utilizando aire como agente gasificante. La gasificación con aire ofrece las peores propiedades del gas, por estar tan diluido por el nitrógeno presente, pero las demás opciones no son viables a pequeña o mediana escala. El uso de este tipo de gasificadores debe asegurar la operación con RSU, puesto que la estabilidad del proceso se ve afectada por la heterogeneidad de la alimentación. A partir de las 5000 horas, el ensuciamiento y las dificultades de operación crecen exponencialmente (Koch, 2007).

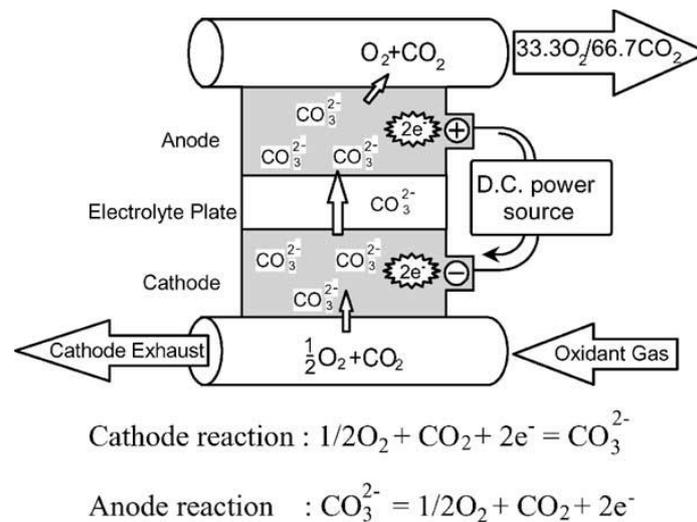
4.1.3 Selección de la pila de combustible

Para la generación de electricidad se ha determinado que las dos opciones que ofrecen las mejores perspectivas de uso son las *MCFC* y las *SOFC*. Los aspectos que deben condicionar la elección deben ser la tolerancia a los contaminantes, la potencia eléctrica que pueden desarrollar y la facilidad de operación. Para ello, se ha analizado distintos artículos sobre aplicaciones previas de este tipo de pilas.

Como se señaló con anterioridad en el caso de las *MCFC*, se podría utilizar una corriente de gases de salida de un generador de potencia para alimentar el cátodo de este tipo de pila. La *MCFC* acoplada tomaría parte de la energía obtenida del generador para favorecer las reacciones anódicas. Finalmente, se formaría O_2 y CO_2 , estando este último lo suficientemente concentrado para facilitar su posterior

eliminación. La configuración del sistema se muestra en la figura 4-1. Su principal desventaja sería el consumo de energía necesario, reduciendo así la eficiencia global de la planta. Un diseño que pudiese integrar una MCFC sin ver reducido su rendimiento podría suponer un gran avance en la tecnología de captura de CO₂.

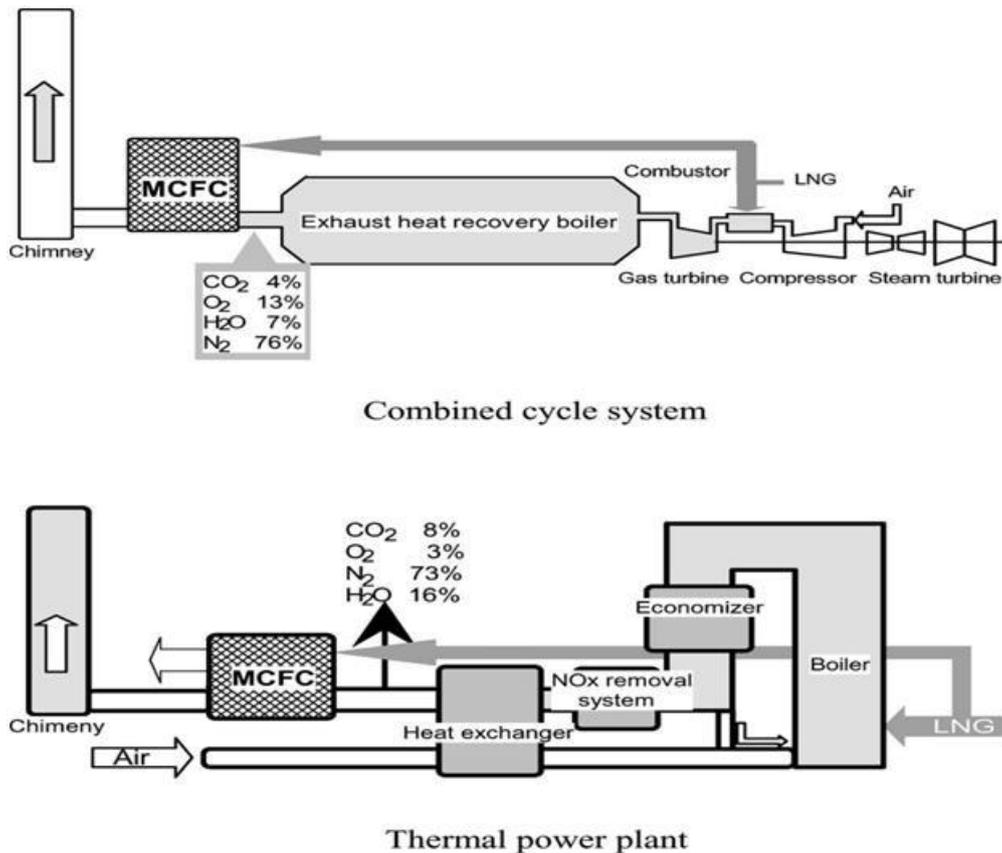
Figura 4-1. Funcionamiento de la MCFC para la concentración de CO₂ (K. Sugiura et al., 2003)



Sugiura et al. (2003) analizaron la posibilidad de acoplar una MCFC a los sistemas generadores de potencia en Japón, fundamentalmente calderas de combustión y ciclos combinados, utilizando el gas efluente de los equipos como alimentación al cátodo. Parte del gas combustible se alimenta directamente al ánodo, para favorecer la generación de energía. Las configuraciones analizadas se muestran en la figura 4-2.

El estudio concluyó que las MCFC precisan de unas concentraciones de CO₂ en el cátodo relativamente altas (superiores al 10%) para su correcto funcionamiento, pero que mayor influencia tiene la proporción con el oxígeno, según el ratio de presiones parciales $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}_2}$, cuyo valor óptimo está en torno a 3. El voltaje que puede mantener la celda desciende cuando este ratio disminuye, por lo que la generación de potencia es menor. Para el gas producido mediante la gasificación, se debería alimentar una corriente extra de aire para mantener la operación, debido a la ausencia de oxígeno en el gas. Para el caso estudiado de la central de generación térmica es necesario añadir una corriente de aire que suponga el 20% de la corriente de salida de la planta, para que unidas puedan alcanzar el valor del ratio de presiones parciales adecuado para el funcionamiento de la MCFC. Para el caso del ciclo combinado el ratio inicial ofrece unas buenas condiciones.

Figura 4-2. Configuraciones con la inclusión de MCF (K. Sugiura et al., Journal of Power Sources 118, 2003)



Este estudio fue pionero en la investigación de la aplicación de las *MCFC* como método de captura de CO_2 . El objetivo era comprobar si utilizar las *MCFC* podría ser una alternativa a tener en cuenta para alcanzar los acuerdos firmados en el Protocolo de Kioto, por lo que sólo se centra en asegurar la correcta reducción de los niveles de CO_2 emitidos a la atmósfera con los sistemas generadores de potencia, y el aporte energético que supondría el uso de las *MCFC*. Sin embargo, no tiene en cuenta la presencia de otras contaminantes, por lo que su aplicación es muy limitada. Además, no considera las pilas de combustible como elemento central del sistema de generación de energía, por lo que los resultados arrojados sólo pueden ser orientativos para el diseño de la planta de este estudio.

Las *MCFC* presentan menor tolerancia a los contaminantes que las *SOFC*, además de presentar mayor dificultad en la operación porque se deben mantener niveles apropiados de CO_2 en la alimentación del cátodo.

Finalmente, se ha escogido una *SOFC* para el diseño de la planta, por los siguientes motivos:

- El amplio rango de temperatura de operación (650-1000 °C), que aumenta la flexibilidad del sistema.
- Presentan mayor tolerancia a los compuestos clorados y sulfurados. Este es un factor clave a desarrollar para la implantación definitiva de las pilas de combustible en el mercado.
- Las *MCFC* precisan de CO₂ en la corriente del cátodo, añadiendo complejidad al sistema, como se analizó en el apartado 3.2.

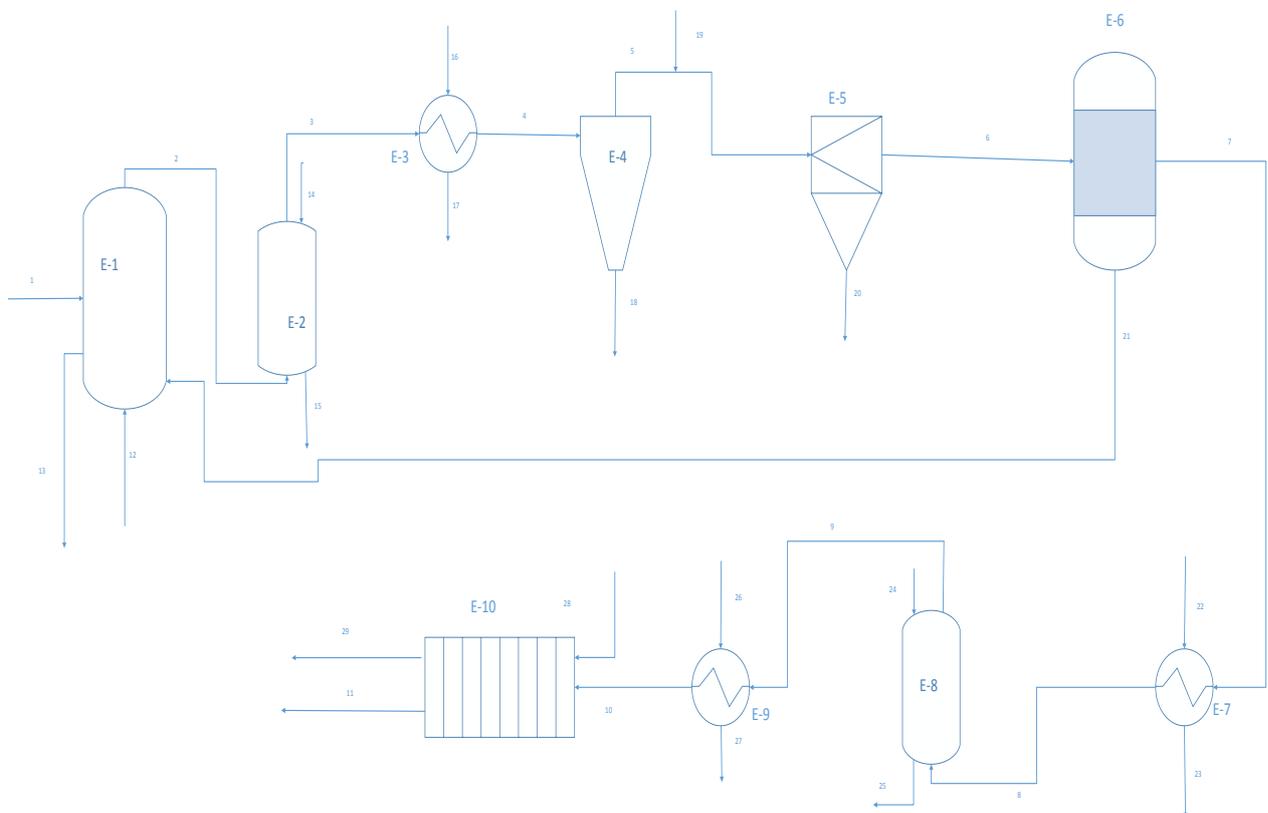
4.2 Diagrama del proceso

La configuración general de la planta sigue el desarrollo de la figura 4-3. A continuación se detallan los puntos clave de cada etapa:

- Lecho fluido burbujeante (E-1): Se produce la gasificación con aire de los RSU en un lecho de olivino. El gas producido sale del equipo aproximadamente a 850 °C, con los componentes y características comentados en los capítulos 1 y 2.
- Lecho de dolomita (E-2): El gas circula a través para reducir los niveles de azufre. Se trata de una depuración primaria de este contaminante, debido al bajo coste de la dolomita comparada con otras opciones. Será necesaria una etapa secundaria de eliminación con un sorbente más preciso para asegurar la limpieza necesaria para la pila.
- Enfriamiento (E-3): La temperatura del gas se reduce hasta los 400 °C tras su paso por un intercambiador de calor. A esta temperatura los metales condensan y se depositan sobre la superficie de las partículas, por lo que se procede a su eliminación a continuación.
- Ciclón (E-4): Se eliminan de la corriente de gas las partículas de mayor tamaño. Este se ha visto incrementado por la deposición de los metales comentada anteriormente, por lo que la eficacia de la separación es mayor.
- Lecho de trona (E-5): Este mineral está formado por bicarbonato de sodio (NaHCO₃), y se utiliza para reducir los niveles de HCl del gas. La temperatura óptima del proceso está entre 400 y 500 °C, de ahí el enfriamiento anterior.
- OLGA (E-6): El sistema ideado por el ECN será utilizado para la eliminación completa de tars y finos. La temperatura de salida de esta parte del proceso será aproximadamente 80 °C.

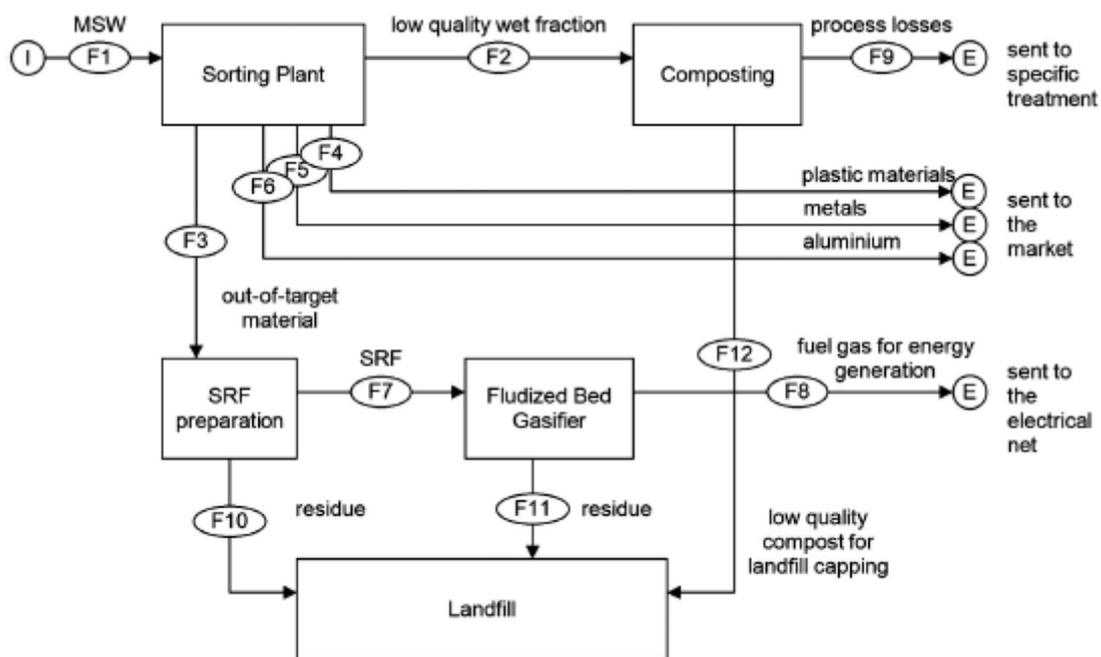
- Calentamiento (E-7): La temperatura del gas debe aumentar hasta los 400 °C antes de la etapa secundaria de eliminación de H₂S, para favorecer la depuración. Es necesario que el gas llegue lo más limpio posible a esta etapa para que no se produzca la desactivación del sorbente, debido a su alto precio. Por este motivo tienen lugar etapas de enfriamiento y calentamiento, pese a que aumentan las pérdidas de energía.
- Lecho de óxidos de cinc (E-8): El gas pasa a través de un lecho de sorbentes basados en óxidos de cinc para la depuración final de los compuestos sulfurados, a una temperatura aproximada de 400 °C.
- Calentamiento (E-9): El gas ya libre de contaminantes debe ser precalentado hasta los 650 °C aproximadamente, para asegurar la autosuficiencia del proceso dentro de la pila de combustible
- SOFC (E-10): Finalmente se consigue la generación de energía mediante el paso de la corriente de gas por una pila de combustible de óxidos sólidos, a una temperatura aproximada de 900 °C.

Figura 4-3. Diagrama del proceso



Esta planta de generación de energía eléctrica puede ser integrada en un sistema completo de aprovechamiento de residuos, como se aprecia en la figura 4-4. Los residuos se llevarían a una planta de separación, de donde se obtendría una corriente destinada al compostaje (por su alto contenido en humedad) y se reciclarían elementos como plásticos, cartones, papel, metales, etc. La fracción de residuos no peligrosos fuera de especificación se destinaría a una sección donde se aprovecharía como combustible, obteniendo los RSU que se destinarían a la planta diseñada. Únicamente los residuos de esta última etapa se destinarían a vertederos, disminuyendo la superficie necesaria de los mismos, reduciendo enormemente su impacto ambiental. Las claves de un desarrollo sostenible estarían en asegurar el aprovechamiento máximo de los recursos, y entre ellos se incluirían los residuos urbanos.

Figura 4-4. Sistema global para el aprovechamiento de residuos (Arena et al., 2013)



Los apartados posteriores se dedicarán al análisis y justificación de las distintas etapas de diseño

4.3 Gasificación del combustible en lecho fluido burbujeante

Una vez seleccionado el diseño del gasificador que más se adapta a las características del combustible, se ha analizado la bibliografía existente para encontrar un estudio donde tenga lugar la gasificación de residuos sólidos urbanos con un lecho fluido burbujeante. Arena et al. (2013) pusieron en marcha un gasificador con aire a escala piloto de estas características, que ha sido tomado como referencia en este proyecto. Dicho gasificador se alimenta con un flujo de 70 kg/h de SRF para conseguir una potencia de salida de 400 kWt. En una evaluación tecnoeconómica posterior (Arena et al., 2014) señalan que es un reactor fácilmente escalable, sin efectos desviadores, por lo que su uso es aplicable a este estudio.

El combustible utilizado, RSU, se produce comercialmente en el centro de Italia. El diámetro nominal de las partículas es de 5 mm, mientras que la longitud es aproximadamente 30 mm. El tamaño máximo de las partículas no debe superar los 10-20 cm para asegurar el mantenimiento del lecho fluido, pero no deben ser demasiado pequeñas puesto que gran cantidad de finos se verían arrastrados con el gas de síntesis. Las características principales y la composición del combustible utilizado se detallan en la tabla 4-1. La variación de los datos se debe a que los análisis se han realizado a muestras tomadas de diferentes stocks de combustible. Pese a todo, son muy precisos, aunque hayan sido tomadas en diferentes áreas y momentos (posteriormente se publicó un “*corrigendum*” anunciando un error en el cálculo del poder calorífico inferior del combustible, como se recoge en la tabla 4-2).

Una vez que se tienen estos datos, se puede clasificar el combustible según lo comentado en el apartado 2.1.

- Características económicas: Si bien el contenido en biomasa se desconoce, los otros factores si pueden analizarse. El poder calorífico inferior del combustible cuando se recibe se considera entre 16,6 y 21,3 MJ/kg (según datos del corrigendum, mediante correlaciones). Un análisis experimental arrojó un valor de 16,5 MJ/kg. Esto conlleva que el combustible sería de la clase II-III. El bajo contenido en humedad (3,7-9-1%) supone un excelente dato, de clase I para este caso. El análisis de estos aspectos lleva a la conclusión de que el combustible presenta buenas características económicas.
- Características técnicas: Los bajos niveles de cloro presentes en el combustible (0,1-0,2%) suponen que esté considerado como clase I en dicha clasificación. Este hecho augura una óptima etapa de eliminación de HCl posterior. Su contenido en cenizas, inferior al 20%, lo enmarca en la clase II. Todo esto, junto con el presumible buen valor de su densidad aparente, hacen que el combustible tenga unas excelentes características técnicas.

- Características ambientales: Los niveles de mercurio, cadmio y otra serie de metales pesados presentes en el combustible se pueden estimar a partir de la composición de la ceniza. En su conjunto, las características ambientales del combustible se pueden considerar aceptables.

Tabla 4-1. Características y composición de SRF (Arena et al., 2013)

Main chemical properties of the tested SRF.	
<i>Ultimate analysis (%wt_{ar})</i>	
C	41.2–45.4
H	6.0–6.5
N	0.66–0.70
S	0.1–0.3
Cl	0.1–0.2
O (by diff.)	22.9–24.2
Moisture	3.7–9.1
Ash	18.5–20.4
<i>Heating value (MJ/kg_{fuel,ar})</i>	
Low heating value (LHV) ^a	18,600–21,300
<i>Ash composition (mg/kg_{db})</i>	
Aluminum as Al ₂ O ₃	10,500–17,900
Antimony as Sb	<50
Arsenic as As	<50
Cadmium as Cd	<50
Calcium as CaO	62,500–82,600
Chrome as Cr	<50–130
Cobalt as Co	<50
Copper as Cu	106–319
Iron as Fe ₂ O ₃	8480–11,600
Lead as Pb	87–162
Magnesium as MgO	3130–6720
Manganese as MnO	185–282
Mercury as Hg	<50
Nickel as Ni	<50–67
Phosphorus as P ₂ O ₅	2460–3200
Potassium as K ₂ O	5410–9070
Silicon as SiO ₂	31,100–35,200
Sodium as Na ₂ O	<50
Vanadium as V	<50
Zinc as Zn	314–386
Chlorine as Cl	1200–1950
<i>Ash melting temperature</i>	
Half fluid temperature (HFT) ^b (°C)	1420–1730

ar = as received; db = on dry basis.

^a Channiwala and Parikh

^b Kim et al.

Tabla 4-2. *Corrigendum* (Arena et al., 2013)

The authors regret that in the Table 2 of the paper, on page 531, there is a mistake in the range of Low Heating Value. The correct value is not 18,600–21,300 MJ/kg_{fuel,ar} but it is 16.6–21.3 MJ/kg_{fuel,ar}.

Moreover, the footnote ^(a) of the same table should be substituted by the following one:

^(a) The range is 16.6–18.9 by using the relationship of Dulong and Petit; the range becomes 18.6–21.3 by using the relationship of Channiwala and Parikh. An experimental measurement carried out on one of the stocks of the tested SRF gave a value of 16.5 MJ/kg_{fuel,ar}.

Para los lechos se puede utilizar una gran variedad de materiales, entre los que destaca la arena, por su bajo coste y su buena resistencia al desgaste. En este estudio el material utilizado para mantener el lecho fluido es olivino, debido a los buenos resultados que ofrece para la reducción de alquitranes. El olivino está formado principalmente por MgO , SiO_2 y Fe_2O_3 , aunque también tiene otros componentes minoritarios como Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mg_3O_4 y CaO . El tamaño de los partículas se distribuye entre 200 y 400 μm , con una densidad de partícula de 2.900 kg/m^3 . El material del lecho era calcinado antes de cada test realizado.

Los test se llevaron a cabo fijando la velocidad superficial del gas a 0,7 m/s, a una temperatura del lecho entre 800 y 900 °C. El ratio estequiométrico es la relación de aire alimentado respecto del aire teórico necesario para la combustión completa. Su valor suele estar comprendido entre 0,15 y 0,4, dependiendo mucho del combustible utilizado. Este ratio se iba modificando en cada test, considerando valores fijos la temperatura del lecho, y la temperatura y velocidad del gas a la salida del gasificador. La temperatura hasta la que se precalienta la corriente de aire de alimentación se ajusta para conseguir mantener la operación constante aun variando el ratio estequiométrico. Si el ratio aumenta, la temperatura del lecho sube, y si se quiere mantener constante esta temperatura, se debe disminuir la temperatura del aire de alimentación. La tabla 4-3 muestra los resultados de los 6 tests realizados durante el experimento.

Los aspectos más importantes del gas servirán para conocer cuáles son las condiciones de operación óptimas para la gasificación de RSU. Estas características son:

- Poder calorífico inferior (*Low Heating Value, LHV*, kJ/Nm^3): Factor clave que marca la calidad de la gasificación. Sus valores relativamente bajos (aproximadamente 5.000 kJ/Nm^3) se deben al hecho de la presencia de nitrógeno, que diluye el gas. Los datos de los test que aparecen en la tabla no incluyen el poder calorífico que aportan los compuestos más pesados, que haría ascender el total hasta más de 7.000 kJ/Nm^3 (si todos se consideran como naftaleno). Este hecho hace que la recuperación de los tars sea un objetivo prioritario en la planta, como se conseguiría con la inclusión del sistema OLGA.
- Energía específica (*Specific Energy, EE*, kWh/kg fuel): Energía química que portaría el gas producido por cada kilogramo de combustible aportado. Los valores varían entre 2,5 y 3 kWh/kg fuel , aproximadamente. Si el aporte de los tars se pudiera incluir, se alcanzarían los 3,6 kWh/kg fuel .
- Conversión de carbono (*Carbon Conversion Efficiency, CCE*): Ratio entre el carbono presente en el gas y el carbono alimentado. Optimizar este valor en torno a 1 es un aspecto muy importante, ya que los niveles de CO y CO_2 influyen mucho en la operación posterior de la pila de combustible. En estos test se consigue una conversión entre el 70 y el 90%.

- Eficiencia del gas frío (*Cold Gas Efficiency, CGE*): Porcentaje de la energía química del combustible que es transmitida al gas producido. Su valor se calcula mediante la ecuación (4.1). Las pérdidas se producen principalmente por transmisión de calor y por las cenizas que quedan como residuo. En este estudio se consigue una CGE del 60%, aproximadamente.

$$CGE = \frac{PC_{\text{gas}} \cdot \dot{m}_{\text{gas}}}{PC_{\text{RSU}} \cdot \dot{m}_{\text{RSU}}} \quad (4.1)$$

Donde:

PC_{gas} = Poder calorífico del gas, kJ/kg

\dot{m}_{gas} = Flujo másico de gas producido, kg/s

PC_{SRF} = Poder calorífico del combustible, kJ/kg

\dot{m}_{RSU} = Flujo másico de combustible alimentado, kg/s

Una vez analizados estos aspectos en cada test, se concluye que el más satisfactorio es el Test #1, donde estos valores son los más altos que se consiguen. El poder calorífico inferior del gas no es relativamente alto, 4.910 kJ/Nm³, pero el resto de los valores señalan que se ha optimizado el proceso dentro de las posibilidades estimadas. La energía específica del gas es la más alta obtenida, 2,79 kWh/kg fuel, y tanto la *CCE* como la *CGE* que se consiguen ofrecen las mejores condiciones, 0,92 y 0,61, respectivamente.

Una vez seleccionado el test que ofrece las propiedades del gas más ventajosas, se deben analizar las condiciones de operación que han llevado a obtener estos resultados. La variable más importante es el ratio estequiométrico, que queda optimizado entre valores de 0,30 y 0,33 (0,318 para el test elegido), con una temperatura de entrada del aire de 542 °C. Este ratio estequiométrico equivaldría a un ratio de 1,82 kg aire/kg fuel. La temperatura en el lecho sería de 898 °C, mientras que el gas a la salida se encontraría a 822 °C, con una velocidad de 0,82 m/s. Comparando con el combustible alimentado, se han obtenido 2,04 Nm³ gas/kg RSU, lo que equivale a 2,56 kg gas/kg RSU.

Los datos de niveles de contaminantes como HCl, H₂S y NH₃ del test #1 no son representativos dado que han sido tomados tras las etapas de limpieza. Sin embargo, en el global de los test realizados la concentración de estos compuestos no es demasiado alta. La razón de esto es presumiblemente la buena calidad en este sentido del combustible así como las condiciones de operación que dificultan la presencia de estos contaminantes.

Tabla 4-3. Resultados de los test de gasificación (Arena et al., 2013)

Operating conditions and experimental results of all the tests.

Operating conditions	4	6	3	5	1	2
Test#	4	6	3	5	1	2
ER (-)	0.256	0.255	0.272	0.302	0.318	0.332
Air/fuel (A/F) (kg _{air} /kg _{fuel})	1.47	1.54	1.56	1.73	1.82	1.90
Steam/carbon (S/C) (kg _{steam} /kg _{C_{fuel}})	0	0	0	0	0	0
Bed amount (kg)	146	146	146	146	146	146
SRF flow rate (kg _{fuel} /h)	61.4	58.6	57.65	51.9	49.4	47.40
Fluidizing velocity (m/s)	0.70	0.70	0.71	0.72	0.73	0.75
Air preheating temperature (°C)	375	520	355	329	542	273
<i>Process results and parameters</i>						
Overall fluidizing velocity ^a (m/s)	0.77	0.79	0.78	0.79	0.82	0.79
Bed temperature at steady state (°C)	849	852	869	879	898	932
Syngas temperature at reactor exit (°C)	807	780	857	801	822	815
Syngas production (volumetric basis) (m _{N₂} ³ /kg _{fuel})	1.62	1.73	1.72	1.91	2.04	2.00
Syngas production (mass basis) (kg _{syngas} /kg _{fuel})	1.99	2.18	2.10	2.34	2.56	2.46
Syngas LHV (kJ/m _{N₂} ³)	5390	5652	5550	5160	4910	4690
Specific energy (kW h/kg _{fuel})	2.42	2.71	2.66	2.78	2.79	2.61
CCE, -	0.70	0.80	0.75	0.81	0.92	0.79
CGE, -	0.53	0.56	0.58	0.61	0.61	0.57
<i>Syngas composition (%)</i>						
N ₂	61.77	60.64	61.67	61.86	60.66	64.61
CO ₂	13.36	15.69	12.28	12.83	14.04	11.66
CO	9.74	8.98	10.47	10.40	12.73	10.58
H ₂	8.48	7.11	8.44	8.24	7.08	7.68
CH ₄	4.18	4.20	4.57	4.35	3.33	3.78
C ₂ H ₄	2.19	2.72	2.14	2.05	1.78	1.27
C ₂ H ₆	0.04	0.08	0.04	0.04	0.07	0.02
C ₂ H ₂	0.20	0.12	0.21	0.16	0.18	0.18
C ₃ H ₆	0.02	0.10	0.03	0.02	0.02	0.00
C ₆ H ₆	0.20	0.32	0.15	0.10	0.08	0.21
Elutriated fines (g/kg _{fuel})	87.0	67.3	64.9	102.8	62.7	60.7
Carbon elutriated fines (g _C /kg _{C_{fuel}})	23.7	19.4	32.5	20.2	24.2	22.7
Tar (g/m _{N₂} ³) ^b	73	47	58	39	5	42
Naphthalene (% of identified tar species)	29	38	65	12	76	80
Pyrene (% of identified tar species)	51	3.0	3.2	60	3.5	1.3
HCl (mg/m _{N₂} ³) ^c	10.5	n.a.	3.1	117.5	2.1	21.7
H ₂ S (mg/m _{N₂} ³) ^c	7.4	n.a.	0.2	39.1	0.5	0.6
NH ₃ (mg/m _{N₂} ³) ^c	74.2	n.a.	134	39.6	2.7	18.7

^a This value was calculated taking into account the produced syngas (then assuming that it was completely generated inside the bed).

^b This value was conservatively determined on the basis of mass balance on atomic species.

^c The samples of gas for measurements of NH₃, HCl and H₂S were all taken at the reactor exit and then before the cleaning gas system, with the exclusion of test#1 for which they were taken downstream of the wet scrubber.

Los porcentajes de los componentes del gas se corresponden a los valores esperados para este tipo de gasificación. Están expresados en base seca, como se explicó en el apartado 1.2. La cantidad de agua presente es muy importante en el sistema, ya que entre otras cosas influye en la deposición de carbono en los equipos. Su concentración será estimada suponiendo el equilibrio químico de la reacción [4.1], mediante el cálculo de la constante de equilibrio K, con la ecuación (4.3), aportada por Yoon et al. (1978). Mediante esta ecuación se obtiene que la fracción molar del agua en el gas es 0,0737 ó 7,37% de porcentaje de composición.



$$K = \frac{Y_{\text{CO}_2} \cdot Y_{\text{H}_2}}{Y_{\text{CO}} \cdot Y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.2)$$

$$K = 0,0265 \cdot \exp\left(-\frac{7860}{R \cdot T}\right) \quad (4.3)$$

Donde:

K = Constante de equilibrio de la reacción

y = Fracción molar de cada componente, en base húmeda

R = Constante universal de los gases, 8,314 J/mol K (en la ecuación está en 1,987 Cal/mol K)

T = Temperatura de salida de los gases, K

Una vez aceptados los datos del test #1 como base de la gasificación, se debe hacer una estimación del consumo de combustible necesario para obtener la potencia deseada. Se ha tomado como base de cálculo una potencia eléctrica generada de 3 MW, y sabiendo que la pila de combustible puede alcanzar un rendimiento cercano al 50%, sería necesario generar 6 MW potencia térmica como mínimo. Como se detalló anteriormente, los datos del sistema escogido como base son fácilmente escalables. La ecuación (4.4) muestra el cálculo aproximado para conocer el caudal másico de combustible necesario.

$$P = EE \cdot \dot{m}_{RSU} \quad (4.4)$$

Donde:

P = Potencia térmica generada, 6.000 kW

EE = Energía Específica, 2,79 kWh/kg fuel

De este modo se obtiene un caudal másico necesario de 2.150,5 kg/h para alcanzar los 6 MWt. Se tomará como referencia un consumo de combustible de 2 t/h para el desarrollo de la planta. El caudal de gas de salida del gasificador es 2,04 Nm³/kg RSU, por lo que si se alimentan 2 t/h de combustible, se obtiene un caudal volumétrico de 4.080 Nm³/h. Considerando que la temperatura del gas a la salida es 822 °C, quiere decir que se tienen 16.365 m³/h de gas.

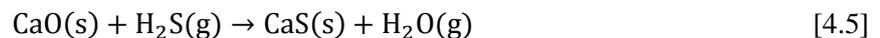
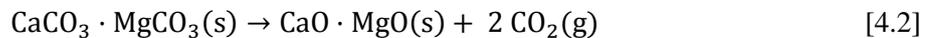
4.4 Abatimiento primario de H₂S con lecho móvil de dolomita

El gas de salida del gasificador se hace pasar a través de un lecho de dolomita para una primera depuración de contaminantes, en este caso H₂S, COS, NH₃ y alquitranes. Este estudio se centrará en las posibilidades de eliminar los compuestos de azufre, ya que los alquitranes son removidos mediante el proceso OLGA y el NH₃ es reformado en la pila, como se comentó anteriormente.

Hanaoka et al. (2012) aseguran que la efectividad de la dolomita como catalizador de alquitranes es óptima a temperaturas superiores a 850 °C, pero que su capacidad es mucho menor con hidrocarburos aromáticos policíclicos, componentes mayoritarios cuando el gas procede de biomasa.

Björkman (1991) estudió la capacidad de la dolomita como catalizador de amoníaco. Determinó que su forma calcinada puede conseguir una gran depuración de este contaminante, pero que la presencia de vapor de agua inhibía en exceso su actividad, posiblemente debido a que bloqueaban los centros activos.

La dolomita es un mineral formado principalmente por CaCO₃·MgCO₃ cuya capacidad de eliminación de H₂S ha sido ampliamente estudiada, así como la de la caliza, compuesta principalmente por CaCO₃. Tanto la caliza como la dolomita sufren un proceso de calcinación previo a la sulfuración, según las siguientes reacciones.



Algunos estudios en laboratorio aseguran que se puede alcanzar una desulfuración de hasta el 99%. Este valor parece demasiado optimista, por lo que se analizará su implantación y eficacia en un lecho móvil industrial, en el capítulo 5.

Keairns et al. (1976) realizaron estudios para conocer la capacidad de desulfuración de la dolomita y la caliza a presión atmosférica en un lecho fijo. Determinaron que ambos sorbentes podían alcanzar un 90% de desulfuración del gas, pero con condiciones distintas. En el caso de la caliza, era necesaria una relación molar Ca/S de 1,8:1, mientras que para la dolomita sólo era necesaria una proporción 1,2:1. Esto se debe a la mayor estructura porosa de la dolomita, que facilita la penetración de H₂S en los centros activos del sólido.

Abad Secades (2003) estudió los diferentes comportamientos de la dolomita según el procedimiento seguido. Experimentó con la sulfuración de los calcinados de dolomita y con la calcinación y sulfuración simultáneas de la dolomita. Determinó que la presión parcial de CO_2 en el gas influye mucho en la cinética de la sulfuración directa. Considerando la gran presión parcial del CO_2 en el gas de esta planta, la sulfuración directa de la dolomita se vería muy limitada, por lo que se hace necesaria la calcinación previa. Además, otro aspecto que lleva a decantarse por esta opción es la alta carga en metales alcalinos (sodio y potasio principalmente) que trae la dolomita, que serían liberados al gas si se decidiese utilizar la sulfuración directa. Este hecho se evitaría calcinando la dolomita previamente durante 20 minutos a $870\text{ }^\circ\text{C}$ (Keairns et al., 1976), liberando gran parte de los alcalinos del mineral. Estos aspectos hacen que se decida utilizar dolomita previamente calcinada en el lecho.

Adánez et al. (1998) analizaron los factores que influían en la sulfuración de dolomita parcialmente calcinada, concretamente la importancia de la temperatura, el tamaño de partícula y la composición del gas. Se realizaron distintos test a temperaturas que variaban entre 600 y $850\text{ }^\circ\text{C}$, determinándose que siempre se favorecía la reacción con el aumento de la temperatura. Respecto al tamaño de la partícula, se observaron dos comportamientos distintos según la temperatura a la que tuviera lugar. A temperaturas menores de $650\text{ }^\circ\text{C}$ la sulfuración no depende del tamaño de partícula, mientras que a temperaturas superiores la velocidad de reacción aumenta con el descenso del tamaño. Esto puede ser debido a las diferentes resistencias en cada momento. A temperaturas bajas no se observa el efecto de la difusión del gas a través de los poros, siendo las resistencias controlantes la difusión a través de la capa de CaS o la reacción química. A temperaturas altas la difusión a través de los poros influye en la resistencia global. Respecto a la composición del gas, se determinó que no afecta si se mantiene constante la proporción de H_2S a la entrada.

El equilibrio químico de la reacción [4.3] también se puede calcular para conocer cuál es la concentración mínima de H_2S posible. Considerando que la concentración en el gas debe ser de pocos miles de ppm (10.000 ppm equivale a 1%), la generación de H_2O con la reacción [4.3] no variará en exceso el valor inicial, que se puede considerar de este modo constante e igual a $7,37\%$. La proporción de CO_2 en base húmeda es $13,01\%$.

$$K = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (4.5)$$

$$K = 1,127 * \exp\left(\frac{7262}{T}\right) \quad (4.6)$$

Como se ha establecido anteriormente, se ha considerado que el H₂S y el COS se encuentran en equilibrio químico según la reacción [2.2], donde K es la constante de equilibrio (Towler, 1993). Las fracciones molares de H₂O y CO₂ se consideran las mismas que a la salida del gas.

$$K = \frac{y_{\text{COS}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (4.7)$$

$$K = 0,4347 * \exp\left(-\frac{2917}{T}\right) \quad (4.8)$$

De las ecuaciones (4.5), (4.6), (4.7) y (4.8) se obtiene que la concentración en equilibrio a 822 °C (la temperatura de salida del gas del gasificador) de H₂S es 86,12 ppm, estando en equilibrio con 4,6 ppm de COS. De este modo se pone de manifiesto la necesidad de una etapa secundaria de depuración de azufre, ya que ni en el mejor de los casos se alcanzaría la especificación necesaria.

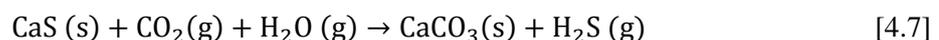
4.4.1 Regeneración del sorbente

En esta operación de limpieza se genera CaS como residuo sólido, que si deposita en un vertedero se descompone en contacto con la humedad del aire, emitiendo H₂S a la atmósfera y sulfuros mediante la infiltración en el terreno. Por tanto, surge la necesidad de un proceso de estabilización de los residuos.

Uno de los métodos más comunes es la oxidación controlada de CaS para producir CaSO₄, un compuesto más estable medioambientalmente, según la reacción [4.6]. Este método asegura cierta inocuidad del residuo, pero no consigue su regeneración para el proceso.



Numerosos mecanismos se han intentado implantar para asegurar la regeneración del sorbente, sin embargo, existen numerosas complejidades de operación y la eficiencia de la regeneración se ve disminuida con cada ciclo. Keairns et al. (1976) propusieron un mecanismo basado en la reacción con CO₂ y H₂O a temperaturas entre 500 y 700 °C y presiones entre 1 y 3 MPa. La reacción [4.7] muestra el mecanismo considerado. De este modo se consigue una corriente con una alta concentración de H₂S que permite su posterior conversión en azufre elemental mediante procesos complementarios, como el proceso Claus.



No existe consenso respecto a este mecanismo, centrándose la disparidad en la eficiencia de la regeneración. Numerosos estudios afirman que la capacidad de regeneración no se ve mermada por el número de ciclos, mientras que otros estudios concluyen la eficiencia se ve muy disminuida según las condiciones de presión y temperatura. En la actualidad, la regeneración de CaS ofrece demasiadas incógnitas como para poderse aplicar con fiabilidad.

4.5 Depuración de partículas

La presencia de partículas en el gas se observa en la tabla 4-3, escapando 62,7 g partículas/kg RSU. Si consideramos que con el combustible entraban 200 g/kg RSU (aproximadamente el 20% del combustible era cenizas), quiere decir que más del 30% de las cenizas fluyen con el gas (en otros test las partículas en el gas suponen más del 50% de las que se alimentaron con el combustible.) Además, tras su paso por el lecho de dolomita, el gas arrastrará partículas de este material, aumentando su carga. Esto implica que es necesaria una depuración exhaustiva de las partículas en el gas para evitar que se depositen en los equipos posteriores.

Un análisis de las cenizas en el gasificador y tras el paso del gas por un ciclón en los test #2 y #3 puede verse en la tabla 4-4. El parámetro EF es el factor de enriquecimiento en la ceniza, definido por la ecuación (4.9). Su valor tan alto en elementos como hierro, silicio, cromo y magnesio se debe a la presencia de olivina en el lecho. Un dato interesante es que prácticamente el 100% del cinc y del cobre, así como el 50% del plomo, escapan del gasificador y son retenidos en el ciclón. Este hecho se debe principalmente a la baja temperatura de ebullición (caso del cinc) y a los compuestos formados en atmósfera reductora (hidróxidos y sulfatos para el cobre y cloruros para el plomo).

$$EF = \frac{\text{Concentración del elemento en la ceniza}}{\text{Concentración del elemento en el fuel}} \times \text{Porcentaje de ceniza en el fuel} \quad (4.9)$$

Tabla 4-4. Composición de las partículas del lecho y del ciclón (Arená et al., 2013)

Composition of the inorganic fraction of fines collected at the cyclone and material sampled from the bed, during air-gasification tests 2 and 3, as obtained by means of X-ray Fluorescence (XRF) analysis.

Element	Units	SRF stock A (units)	Test#2 – cyclone			Test#3 – cyclone			Test#2 – bed		Test#3 – bed		as
			Collected fines (units)	EF (-)	$Q_{d,fines}/$ $Q_{d,feed}$ (-)	Collected fines (units)	EF (-)	$Q_{d,fines}/$ $Q_{d,feed}$ (-)	Bed partides (units)	EF (-)	Bed partides (units)	EF (-)	
Al	g/100 g	1.79	11.5	1.19	0.39	11.9	1.23	0.43	1.61	0.17	2.17	0.22	Al ₂ O ₃
Sb	mg/kg	50	118	0.44	0.14	172	0.64	0.22	50	0.18	50	0.18	Sb
As	mg/kg	50	50	0.19	0.06	50	0.19	0.06	50	0.18	50	0.18	As
Cd	mg/kg	50	50	0.19	0.06	50	0.19	0.06	50	0.18	50	0.18	Cd
Ca	g/100 g	6.25	32.9	0.97	0.32	36.1	1.07	0.37	3.95	0.12	6.18	0.18	CaO
Co	mg/kg	50	50	0.19	0.06	50	0.19	0.06	195	0.72	205	0.76	Co
Cr	mg/kg	129	370	0.53	0.17	252	0.36	0.13	2090	2.99	2690	3.85	Cr
Fe	g/100 g	1.16	5.23	0.83	0.27	4.47	0.71	0.25	10.7	1.71	10.9	1.74	Fe ₂ O ₃
P	g/100 g	0.246	1.39	1.05	0.34	1.39	1.05	0.37	0.264	0.20	0.416	0.31	P ₂ O ₅
Mg	g/100 g	0.672	1.77	0.49	0.16	0.0122	0.00	0.001	44.2	12.2	41.1	11.3	MgO
Mn	g/100 g	0.0185	0.0736	0.74	0.24	0.0665	0.67	0.23	0.123	1.23	0.126	1.26	MnO
Hg	mg/kg	50	50	0.19	0.06	50	0.19	0.06	50	0.18	50	0.18	Hg
Ni	mg/kg	67.1	567	1.56	0.51	241	0.66	0.23	2580	7.11	2620	7.22	Ni
Pb	mg/kg	162	1700	1.94	0.64	1280	1.46	0.51	50	0.06	50	0.06	Pb
K	g/100 g	0.541	3.13	1.07	0.35	3.36	1.15	0.40	0.265	0.09	0.238	0.08	K ₂ O
Cu	mg/kg	319	3670	2.13	0.70	4850	2.81	0.99	738	0.43	1770	1.03	Cu
Si	g/100 g	3.52	18.1	0.95	0.31	17.6	0.93	0.32	36.7	1.93	34	1.79	SiO ₂
Na	g/100 g	0.005	0.005	0.19	0.06	0.005	0.19	0.06	0.005	0.18	0.005	0.18	Na ₂ O
V	mg/kg	50	50	0.19	0.06	50	0.19	0.06	50	0.18	50	0.18	V
Zn	mg/kg	314	5610	3.31	1.07	5390	3.18	1.11	1064	0.63	1490	0.88	Zn
Chloride	mg/kg	1200	43800			41200			89.6		136		Cl

4.6 Abatimiento de HCl con adsorción en seco

El cloro presente en el combustible puede sufrir distintas reacciones durante la gasificación. De la naturaleza de estas dependerá la cantidad presente en el gas. El cloro puede estar presente principalmente en las cenizas del gasificador, en las partículas retenidas en el ciclón o presente en el gas en forma de HCl.

La presencia de cloro en las cenizas es un factor muy importante, puesto que determinará la limpieza necesaria posterior. Quyn et al. (2001) estudiaron la volatilización del cloro y del sodio durante la pirolisis y la gasificación de carbón, que contenía un porcentaje de cloro de 0,1%, como el combustible utilizado en esta planta. El estudio puede ser muy válido para este trabajo, ya que el cloro puede estar inicialmente presente en forma de cloruro de sodio, NaCl, debido al origen orgánico de una fracción de los residuos.

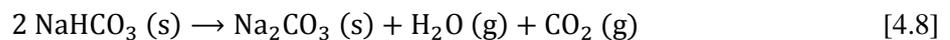
El estudio determinó que cloro y sodio volatilizan de forma independiente, y no como moléculas de NaCl. La volatilización del cloro está altamente condicionada por el perfil de temperaturas. La volatilización del cloro aumenta considerable en el aumento de la temperaturas de 200 a 500 °C, situándose en torno al 60% del cloro alimentado. Es a partir de esta temperatura cuando la volatilización varía enormemente según la evolución de la temperatura con el tiempo. Si se produce un calentamiento lento desde 500 hasta 800 °C, la cantidad de cloro volatilizado aumenta proporcionalmente hasta un 80% aproximadamente. Sin embargo, si el aumento de temperatura tiene lugar muy rápidamente, la cantidad de cloro volatilizado decrece drásticamente, hasta el 20% únicamente. Esto es debido a la formación de coque por la pirolisis, que se produce a temperaturas

cercanas a los 600 °C, y a la posible reacción de los compuestos de cloro con los radicales libres que se forman en el mismo, evitando así su volatilización.

Si el calentamiento se realiza de un modo lento, los radicales libres del coque se recombinarían de un modo distinto, lo que hace que la cantidad de cloro volatilizado sea mayor. En el caso del calentamiento rápido, en el intervalo de 800 a 900 °C la cantidad de cloro liberada aumenta hasta el 50% del total en el combustible. Del mismo modo ocurre en el caso del calentamiento lento, y la cantidad de cloro volatilizado aumenta con la temperatura. La utilización de técnicas de gasificación que minimicen el contenido en cloro del gas producido son aspectos clave para el futuro desarrollo de la tecnología.

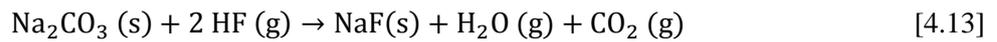
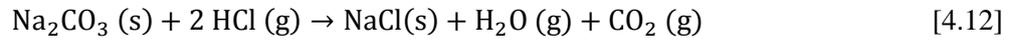
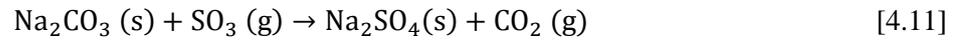
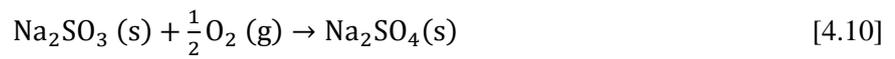
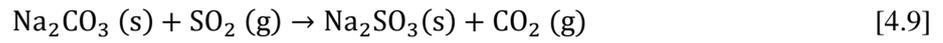
La optimización del método de gasificación para minimizar la generación de HCl en el gas debe ser complementada por una etapa específica de depuración. La inyección de un sorbente en la corriente de gas es el sistema más favorable para su eliminación. Las ventajas que ofrece son un bajo coste capital, facilidad de operación, y flexibilidad de condiciones de gas.

Los sorbentes más utilizados son mineral de trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Cuando se inyectan en la corriente de gas el bicarbonato de sodio se calcina según la siguiente reacción.



Duo et al. (1996) estudiaron el comportamiento de este sorbente. Determinaron que, si bien el HCl reacciona únicamente con Na_2CO_3 , la operación con trona ofrece mejores condiciones debido a la mayor porosidad de este mineral. La temperatura óptima de la operación está entre 400 y 500 °C, ya que a temperaturas superiores se produce la sinterización de Na_2CO_3 , reduciéndose drásticamente la porosidad de las partículas y el coeficiente de difusión. Por otro lado, añaden que es necesario un estudio más profundo de esta clase de sorbentes. La ausencia de cinéticas de reacción apropiadas ha hecho imposible la simulación del sistema, por lo que no se han incluido en este estudio.

Esta clase de sorbentes tienen la capacidad de eliminar tanto compuestos halógenos como SO_x , aunque este último no se encuentra presente en el gas de este estudio. En la práctica, SO_3 compite con el mercurio para depositarse en las cenizas volantes del gas, por lo que su eliminación facilita también la depuración de mercurio (Kong et al., 2012).



Los sólidos que se forman con estas reacciones (Na_2SO_4 , NaCl y NaF) deben ser depurados de la corriente de gas mediante filtración. La capacidad de depuración de NaHCO_3 está ampliamente probada en gases efluentes de incineradoras de residuos, como se puede ver en la tabla 4-5.

Tabla 4-5. Eficacia de NaHCO_3 (Kong et al., 2012).

Plant	Waste	Capacity (tons/y)	SO ₂ Removal Rate (%)	HCl Removal Rate (%)
UVE Metz (France)	Municipal Solid Waste	90,000	98.6	98.3
Oshima (Japan)	Municipal Solid Waste	40,000	96.0	99.8
Sotrenor (France)	Special Industrial Waste	100,000	99.1	99.8
Burgo Mantova (Italy)	Special Industrial Waste	60,000	97.9	95.0

4.7 Abatimiento de alquitranes mediante absorción/condensación

La presencia de alquitranes en el gas es de 5 g/Nm^3 en el test #1, según la tabla 4-3. Dado que están mayoritariamente compuestos por naftaleno (su peso molecular 128 g/mol), se puede considerar que la concentración es aproximadamente de 1.000 ppm , una cantidad que podría ser fácilmente eliminada por el equipo OLGA. Este valor es muy bajo en comparación con los otros test, que alcanzan incluso las 13.500 ppm , como es el caso del test #4, por lo que parece que el test #1 no resulta identificativo. Es esperable una concentración de 50 g/Nm^3 , que supondrían unas 10.000 ppm , haciendo de la limpieza un factor crítico.

OLGA consiste en un proceso de lavado en varias etapas. Primero el gas debe estar libre del grueso de partículas y a una temperatura en torno a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, especificaciones que se cumplen con la configuración de la planta diseñada. El gas circula por una columna en contracorriente con un solvente especial que condensa los alquitranes pesados en las partículas, que luego son separados y recirculados al gasificador. En una segunda etapa en otra columna de absorción se retienen los alquitranes ligeros, saturando la corriente de solvente. Esta corriente es regenerada mediante un stripping de aire o vapor, que se reconduce al gasificador. La corriente de gas ya libre de partículas y alquitranes sale de la segunda etapa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. La figura 4-5 muestra las etapas del proceso OLGA.

La ventaja del proceso es que separa los alquitranes antes de la condensación del agua, por lo que no se genera una corriente altamente contaminada. En la tabla 4-6 se compara la capacidad de eliminación de alquitranes entre distintos métodos, siendo OLGA el que mejores condiciones ofrece.

Colocar el sistema OLGA en el diseño de la planta justo antes del lecho de ZnO implica que el gas debe precalentarse justo después de haberse enfriado, teniendo que calentarse nuevamente a la salida del lecho. Esto supone a priori un aparente gasto energético innecesario, ya que se enfría una corriente para luego volver a calentarla. Un diseño alternativo podría considerarse invirtiendo el orden de los procesos. Primero el gas pasaría por el lecho de ZnO a $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ (no sería necesaria ninguna modificación de la temperatura), y luego tendría lugar el proceso OLGA, depurando el gas de alquitranes y las partículas que podría haber arrastrado el gas del lecho anterior.

Sin embargo, esta configuración presenta el problema de que el gas va cargado de alquitranes cuando entra en el lecho, por lo que se provocaría su deposición en las partículas de ZnO , muy sensibles a este contaminante, por lo que la depuración de H_2S se vería mermada. De este modo, se hace necesaria la limpieza previa de alquitranes con el proceso OLGA. El diseño de sistemas que permiten la depuración del gas a alta temperatura debe ser centro de la investigación futura para asegurar el desarrollo de la gasificación de RSU.

Figura 4-5. OLGA (Zwart et al., 2008)

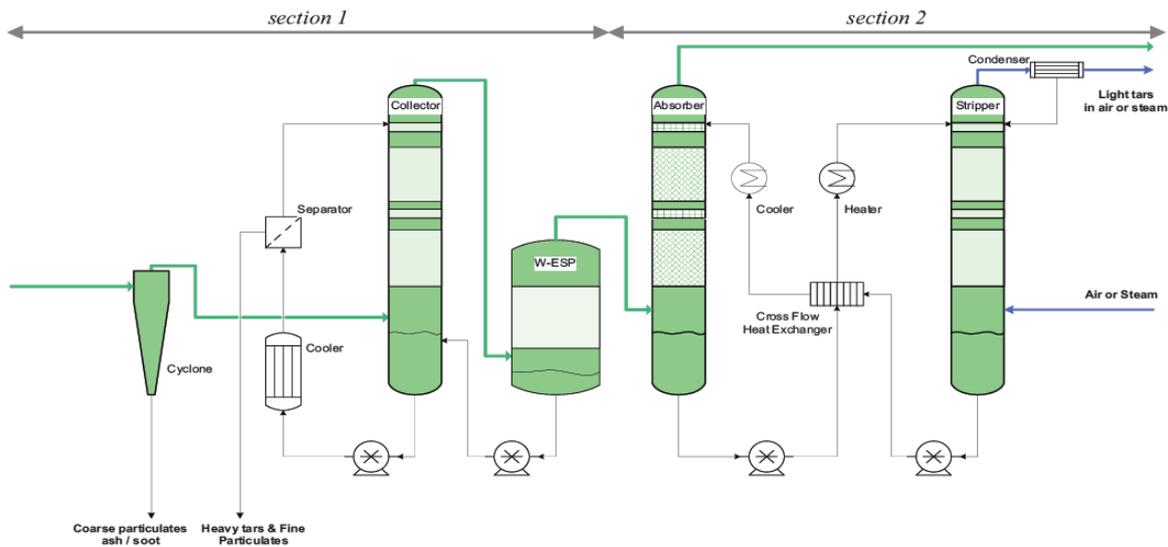
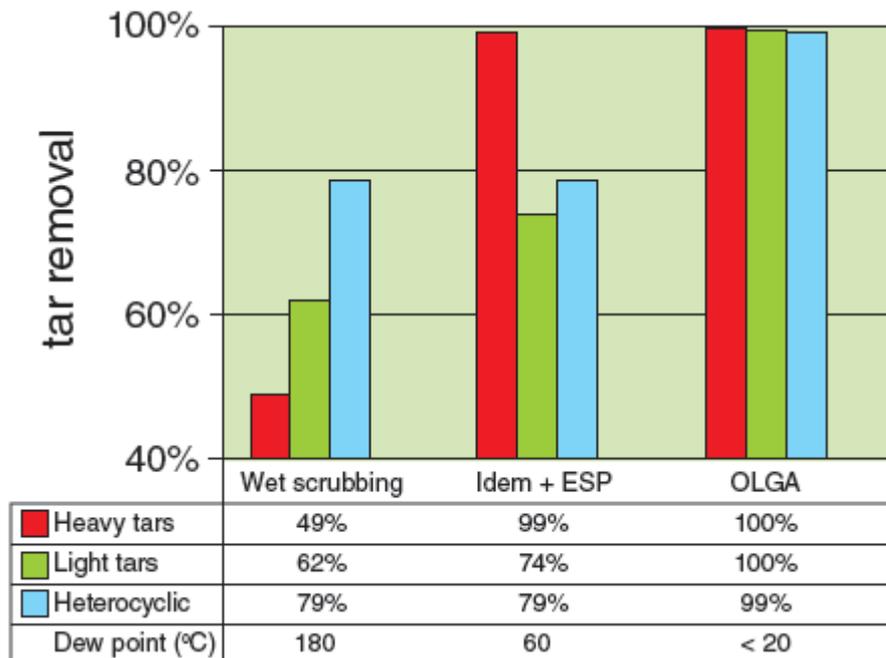


Tabla 4-6. Comparativa reducción de tars (Zwart et al., 2008)



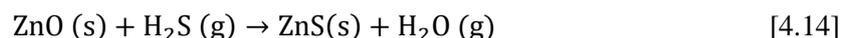
4.8 Abatimiento secundario de H₂S con lecho de óxidos de cinc

Para la eliminación completa de H₂S es necesaria una segunda etapa de depuración, donde se puedan alcanzar las especificaciones de la pila de combustible. Se ha escogido esta configuración dividida en dos etapas para reducir los costes de sorbente. El coste de la dolomita es relativamente bajo comparado con otras posibilidades, por lo que su uso es muy aconsejable como primera etapa, donde se ha reducido el contenido de H₂S hasta 100 ppm. Esta concentración todavía no es apropiada para la utilización del gas en la *SOF*C, por lo que se precisa de una segunda etapa.

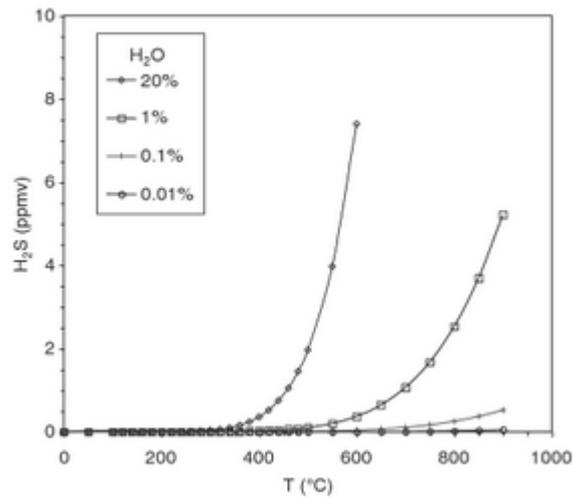
Los métodos disponibles actualmente para reducir los niveles de H₂S hasta menos de 1 ppm son lechos de carbón activo, absorbentes de tamices moleculares y pellets de óxido de cinc (ZnO). Los problemas asociados al uso de carbón activo y tamices moleculares son principalmente su baja actividad, la necesidad de operar a temperatura ambiente y especialmente la cantidad de sorbente de desecho (Merkel et al., 2003). El gasto asociado a la eliminación de desechos tras usar ZnO no regenerable hacen que su utilización no sea viable para la limpieza de un gas de síntesis. Sin embargo, se han producido avances en la comercialización de absorbentes regenerables basados en óxidos de cinc que aseguren la viabilidad de la limpieza.

Westmoreland et al. (1976) realizaron pruebas entre 28 óxidos de metales para conocer la capacidad de eliminación de H₂S que tenían. Según este estudio, ZnO estaba entre las mejores opciones debido a su gran constante de equilibrio. Las principales características que hacen escoger ZnO como sorbente son su alta actividad, su gran constante de equilibrio y la posibilidad de regenerar el ZnS producido (Rao et al., 1981).

La reacción de ZnO con H₂S se muestra en la reacción [4.14]. El equilibrio de la misma está muy desplazado a la derecha. El valor de la constante de equilibrio K es aproximadamente $6 \cdot 10^{-6}$ a 300 °C (Kolb, 2008). La figura 4-6 muestra las curvas de equilibrio de H₂S con la concentración de H₂O en función de la temperatura (Liu et al., 2010). De este modo se asegura que teóricamente es posible reducir los niveles de H₂S a valores inferiores a 0,5 ppm, considerando que el porcentaje de H₂O es aproximadamente de 7,5%. La temperatura parece que afecta negativamente a la reducción de H₂S en el gas. Este extremo se evaluará en las simulaciones durante el capítulo 5.



$$K = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (4.10)$$

Figura 4-6. Equilibrio $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ en presencia de ZnO (Liu et al., 2010)

Ranade et al. (1980) estudiaron los cambios estructurales que tenían lugar en el ZnO a altas temperaturas. Descubrieron procesos de sinterización, que hacían que el tamaño de las partículas se redujera radialmente, disminuye así la superficie específica de la partícula. Para solucionarlo se propuso la utilización de un soporte que mantuviera las condiciones de ZnO a alta temperatura. Atimtay et al. intentaron aprovechar la estabilidad térmica de la zeolita para combinarla con ZnO , con resultados negativos. La porosidad del sorbente obtenido no era suficiente para el objetivo que se tenía de eliminación de H_2S . Sin embargo, concluyen que la posibilidad de utilizar soportes térmicamente estables para los óxidos metálicos debe ser tenida en cuenta para futuras investigaciones.

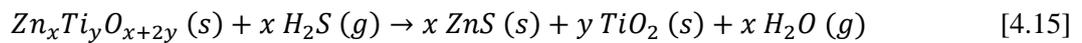
Lew et al. (1992) determinaron que uno de los mayores problemas que presenta el ZnO es la pérdida de sorbente a altas temperaturas. Esto se debe a la atmósfera reductora, por lo que el óxido de cinc, ZnO , se reduce parcialmente a cinc elemental, Zn . A temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ la pérdida de sorbente debido a la volatilización del Zn es demasiado grande como para mantener la operación.

Para subsanar este problema tradicionalmente se ha intentado mezclar distintos óxidos metálicos para mejorar las propiedades. Grindley et al. (1983) combinaron ZnO con Fe_2O_3 formando ZnFe_2O_4 . El nuevo sorbente ofrecía buenas características para la eliminación de H_2S , pero presentaba un problema similar al anterior. Este sorbente se descompone de nuevo en la atmósfera reductora, de modo que se sigue perdiendo Zn en grandes cantidades. Hirschwald et al. (1972) estudiaron la posibilidad de disminuir la reducción de ZnO añadiendo pequeñas cantidades de otros compuestos. Descubrieron que añadiendo Li_2O , Al_2O_3 o Ga_2O_3 en proporciones de 1% molar se conseguía inhibir la reducción. Este hecho lo atribuyeron a un cambio en la estructura electrónica de ZnO .

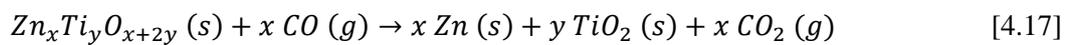
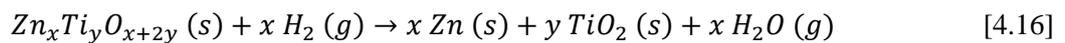
Lew et al. (1989) descubrieron que el óxido de cinc asociado con óxido de titanio se reduce mucho más lentamente que el óxido de cinc puro, a una velocidad hasta cinco veces menor. En un estudio

posterior (1992) determinaron que la presencia de vapor de agua en el gas inhibe también la reducción de ZnO. Cuando la proporción de H₂O es del 1% la velocidad de reducción inicial se ve muy disminuida. Sin embargo aumentar de 3 a 8% no suponía una mejora importante. Así mismo determinaron que con óxidos de titanio y vapor de agua la reducción y posterior volatilización del sorbente se veía muy disminuida

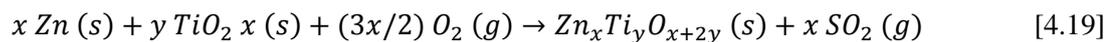
La combinación de ZnO y TiO₂ presenta las mejores características actualmente. Gran variedad de sorbentes pueden ser generados a partir de esta combinación, como se puede ver en la reacción [4.15]. La proporción relativa de los productos variará según la fórmula básica del sorbente utilizado.



La reducción del sorbente a temperaturas superiores a 600 °C se puede ver en la reacción [4.16] y [4.17], según el agente reductor sea H₂ o CO.



Este tipo de sorbente ofrece buenas propiedades para su regeneración, según la reacción [4.18].



Las características de los lechos formados por estos sorbentes se analizarán en el capítulo 5. En particular, se ha simulado el comportamiento de los lechos móviles de ZnO y Zn₂TiO₄, comprobando si pueden cumplir con la especificación necesaria para la pila *SOFC*.

4.9 Generación eléctrica con pilas de combustible de óxidos sólidos

Una vez que el gas está libre de contaminantes, se introduce en la pila *SOFC*, donde tienen lugar las reacciones de H_2 y CO para generar electricidad, con el mecanismo que se detalló en el capítulo 3. Las variables de operación del equipo son clave para optimizar la eficiencia y por tanto maximizar la generación eléctrica.

4.9.1 Condiciones de operación

Las principales condiciones de operación son expuestas a continuación, considerando los valores óptimos para cada una de ellas:

- Temperatura de entrada

La temperatura a la que entran las corrientes a la pila es un factor clave a la hora de diseñar el equipo, puesto que afecta en gran medida al perfil de temperaturas a lo largo de la pila, y por tanto condiciona las condiciones de operación de la misma. La corriente de gas de entrada al ánodo y la corriente de aire de entrada al cátodo deben tener una temperatura próxima, para asegurar que el gradiente de temperatura sea lo más uniforme posible. Se permite que la temperatura del aire sea un poco inferior.

Debido a las altas temperaturas de operación, los materiales de la pila son especialmente sensibles a las variaciones de esta, por lo que el gradiente debe ser además lo más pequeño posible. Wongchanapai et al. (2012) estudiaron la influencia de la temperatura de entrada entre 650 y 800 °C. Determinaron que a 700 °C el gradiente de temperatura en la pila es el más reducido, cuando la temperatura de operación de la misma es de 1127 °C. Sin embargo, esta temperatura parece ser demasiado alta para las necesidades de la pila.

Para aumentar la temperatura tanto del gas como del aire de entrada se pueden realizar integraciones energéticas en el sistema. Se puede aprovechar la alta temperatura de salida del gas tanto del gasificador como de la misma pila de combustible.

- Presión de entrada

La pérdida de carga a lo largo del sistema debido a la multitud de equipos presentes puede suponer un gran problema, ya que la presión del gas a la entrada de la pila puede ser considerablemente menor a la atmosférica. La pérdida de carga esperada en la pila es aproximadamente de 5 mbar en el ánodo y de 10 mbar en el cátodo (Bang-Møller, 2010). La posibilidad de aumentar la presión del gas mediante un compresor previo a la pila será estudiada en el apartado posterior.

- Temperatura de operación

La temperatura puede variar entre 650 y 1000 °C, para asegurar la buena conductividad de los materiales que forman el electrolito. Temperaturas excesivas suponen un gran coste de operación y de materiales en la planta, por lo que la viabilidad del sistema quedaría en entredicho. Una temperatura de 900 °C puede conseguir una operación estable con un rendimiento óptimo (Bang-Møller, 2010).

- Factor de utilización de combustible

Está definido como el porcentaje de H₂ que reacciona en el ánodo de la pila. Una mayor utilización del combustible implica mayor temperatura y por tanto mayor velocidad de las reacciones electroquímicas del ánodo, así como un aumento de la generación eléctrica.

Para conseguir un mayor aprovechamiento del combustible se puede combinar la pila con otro equipo que utilice el combustible que no reacciona, mejorando la eficiencia global del sistema. En ese caso el factor de utilización de combustible no puede ser demasiado alto para no entorpecer la operación del siguiente equipo. Un valor óptimo del factor en estas condiciones puede ser 0,75, que implica un factor de utilización del aire del 0,40 aproximadamente (Wongchanapai et al., 2012). Este hecho será estudiado con profundidad en el apartado siguiente.

- Dilución del gas

La composición del gas es un factor muy importante para la pila, y viene determinada por las condiciones de operación del gasificador. La gasificación con aire implica que el gas obtenido está muy diluido en nitrógeno, que reduce el voltaje de la pila, por lo que la generación eléctrica se ve mermada.

El futuro desarrollo de la tecnología sigue la senda de la gasificación con vapor, ya sea indirecta o con una corriente de aire enriquecido adicional. En este caso cobra especial importancia el ratio vapor-carbono del gasificador, que condiciona la cantidad de vapor de agua presente en el gas y posteriormente en la pila. Una cantidad suficiente de H₂O evita la deposición de carbono en la pila, asegurando la durabilidad de la operación, pero diluye el poder calorífico del gas.

- Densidad de corriente

La densidad de corriente que puede tener cada celda unitaria depende mucho de las condiciones de operación de la pila, pudiendo alcanzarse valores entre 200 y 300 mA/cm². Dado que el voltaje de cada celda es aproximadamente 0,7 V (European Fuel Cell and Hydrogen Projects, 2003), se puede calcular la potencia generada con la ecuación (4.11).

$$p = V \cdot i \quad (4.11)$$

Donde:

p = Potencia específica, W/cm^2

V = Voltaje unitario, V

i = Densidad de corriente, A/cm^2

Si se considera que la densidad de corriente es de 300 mA/cm^2 , la potencia correspondiente a ese valor es $2,1 \text{ kW/m}^2$. Si se sabe que las dimensiones de cada celda unitaria son $10 \times 10 \text{ cm}$, quiere decir que cada unidad produce 21 W de energía. Para conseguir los 3 MWe de potencia ideados para la planta, serían necesarias aproximadamente 150.000 celdas, teniendo en cuenta las pérdidas ocasionadas por su colocación en batería. Este valor equivale a 1.500 m^2 de superficie de celda. Optimizar el número necesario de celdas es clave para abaratar los costes de inversión. La eficiencia de una celda individual puede alcanzar hasta el 65% , pero al colocarlas en batería para aumentar la potencia total se reduce hasta el 50% aproximadamente.

4.9.2 Mejoras de la eficiencia global del sistema

Como se ha comentado anteriormente, existen varios factores que aconsejan un mayor aprovechamiento del sistema. Los más destacados son la imposibilidad de aprovechar completamente el combustible y la alta temperatura de salida de los gases a la salida de la pila. Por este motivo se plantea la posibilidad de incluir una turbina de gas en el sistema alimentada por los gases de salida de la pila. La figura 4-7 muestra la configuración del sistema.

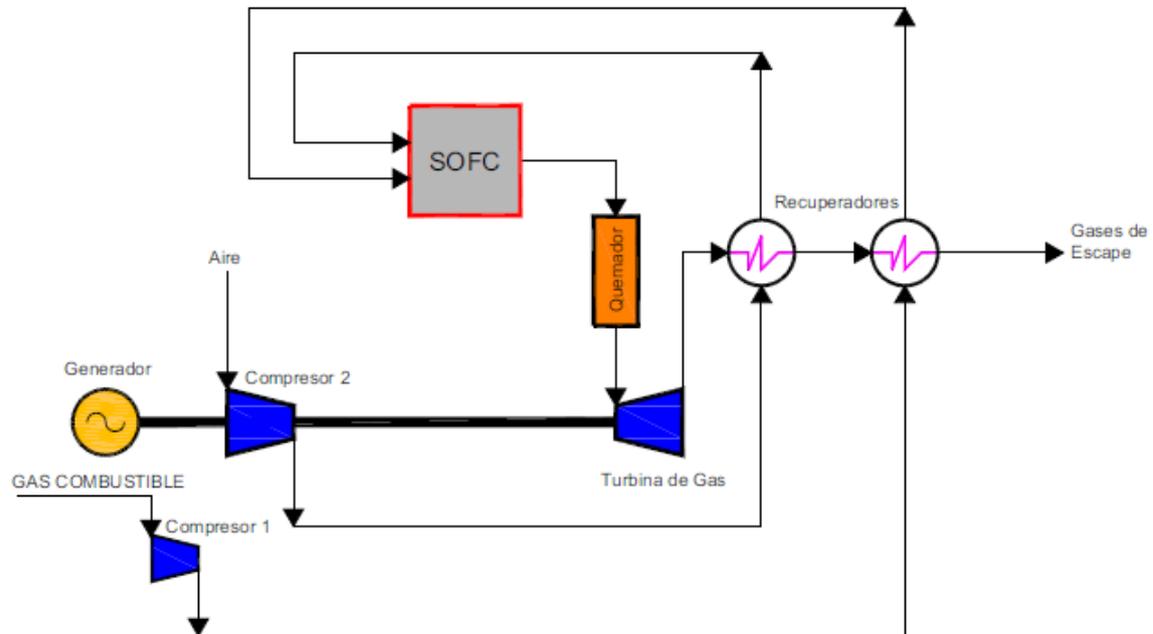
Tanto el gas combustible como el aire deben presurizarse antes de entrar en la pila. Este hecho supone asegurar la presión de operación correcta, como se indicó en el apartado anterior, eludiendo los problemas acarreados por la pérdida de carga. El ratio de compresión óptimo del gas es aproximadamente $2,5$ (Bang-Møller, 2010). A continuación se precalientan las corrientes antes de la entrada en la pila.

Debido a que parte del combustible no reacciona, las dos corrientes de salida se introducen en un quemador, donde se consume el resto del hidrógeno. Después este gas se introduce en la turbina de gas donde se sigue generando energía. El gas de salida de la turbina se utiliza para precalentar las corrientes de entrada a la pila.

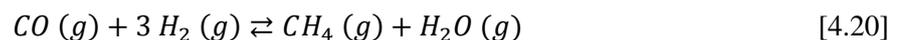
Esta segunda etapa de generación eléctrica aporta mayor robustez al sistema, ya que la eficiencia eléctrica presenta menor sensibilidad a las condiciones de operación. Como desventaja, parte de la

energía generada se destina a los compresores, reduciendo la potencia final. Con este sistema se puede alcanzar una eficiencia del sistema global de hasta el 55% (Bang-Møller, 2010).

4-7. Sistema combinado de pila de combustible y turbina de gas (Gómez González, 2008)



Otra posible mejora del sistema puede ser la implantación de un reactor de metanación previo al ánodo, donde tenga lugar la reacción [4.19]. Esta reacción es exotérmica, por lo que la temperatura de la corriente aumenta, dejando de ser necesario el precalentamiento. Dentro de la pila se produciría la reacción de steam reforming (endotérmica) para generar hidrógeno a partir del metano, contribuyendo al enfriamiento de la pila. Esto aumentaría la vida de los materiales del sistema. Además, la reacción [4.20] aumenta la cantidad de vapor de agua a la entrada del ánodo, por lo que se reduce la deposición de carbono, como se ha comentado con anterioridad.



4.9.3 Perspectivas actuales de las pilas de combustible

La implantación de pilas de combustible para aplicaciones estacionarias aún no se ha producido por su alto coste. Para la generación a pequeña escala de 200-300 kW con *MCFC* o *SOFC* los costes por kW producido oscilan entre 12.000 y 15.000 €, siendo aproximadamente la mitad debido a las baterías de la pila (Simbolotti, 2007). Actualmente la vida de una *SOFC* está entre 6.000 y 20.000 horas de operación, perdiendo más de 1% de voltaje de cada celda por cada 1.000 horas de operación.

Los esfuerzos de la investigación están centrados en reducir la temperatura de operación de las pilas, para que la duración de los materiales del equipo sea mayor, y así poder reducir los costes. El objetivo actual es reducir los costes hasta un orden de magnitud menor, estando el coste de la generación de potencia a gran escala entre 1.500 y 1.600 €/kW. También se espera poder alargar la vida de la pila de 40.000 a 60.000 horas.

Se pusieron en práctica proyectos en 2003 para desarrollar una celda unitaria que pueda mantener una densidad de corriente de 700 mA/cm² operando a 800 °C (European Fuel Cell and Hydrogen Projects, 2003). De este modo se alcanzaría una potencia de 45 W, llegando a alcanzar una eficiencia del 80%. Finalmente no se llevaron a cabo por la falta de inversión.

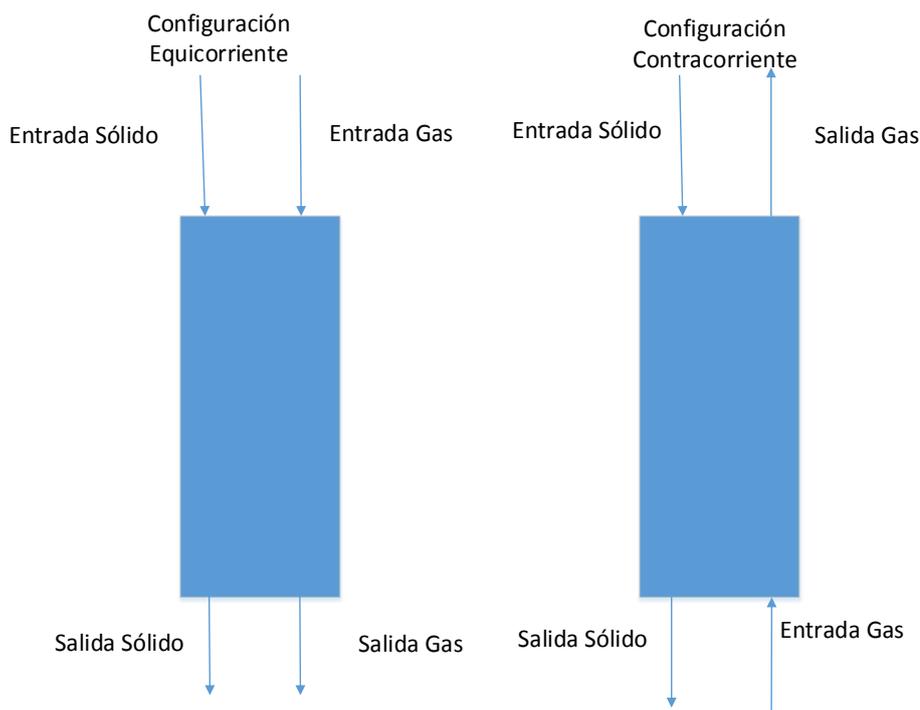
El desarrollo de la tecnología depende mucho de los incentivos a la producción que se tengan, según el mercado energético. Las aplicaciones portátiles de las pilas de combustible son las más avanzadas, especialmente las del sector automovilístico, donde una mayor inversión se está realizando. Uno de los objetivos de las aplicaciones estacionarias para las pilas de combustible es suministrar calor y potencia para su consumo en edificios en 2050, representando el 5% de la producción mundial. De este modo se pone de manifiesto que las pilas de combustible están todavía en las fases iniciales de su desarrollo, por lo que es necesario aumentar las inversiones en este sector para asegurar su implantación.

5 ABATIMIENTO DE H₂S CON SORBENTES CONVENCIONALES

En este capítulo se desarrolla el análisis de las etapas de depuración de H₂S. Se pretende así determinar si los sorbentes convencionales pueden alcanzar las especificaciones necesarias para el uso en pilas de combustible del gas procedente de residuos sólidos urbanos.

Los estudios previos se han realizado en laboratorio mediante lechos fijos, por lo que se van a intentar aplicar para el funcionamiento de un lecho móvil a escala industrial. Se puede distinguir entre flujo contracorriente y en paralelo. En el modelo de flujo contracorriente, el gas se introduce por la parte inferior del equipo, y asciende en sentido de la menor pérdida de carga; por su parte, el sólido se introduce por la parte superior y desciende por gravedad. En el modelo de flujo paralelo, tanto el gas como el sólido son introducidos por la parte superior del equipo. Comparando las dos configuraciones, el flujo contracorriente es preferible puesto que la transferencia de materia es mayor.

Figura 5-1. Configuraciones del lecho



5.1 Dolomita

Desarrollo del modelo

Para simular el lecho móvil, la cinética que se ha escogido ha sido la aportada por Abbasian et al. (1989). Este estudio confirma que el orden de reacción es 1. Para el cálculo de la difusividad efectiva utiliza una correlación aportada por Fuller et al. (1966). Las ecuaciones (5.1) y (5.2) son los cálculos de los parámetros. La composición de la dolomita utilizada en esta simulación se puede observar en la tabla 5-1. El porcentaje en peso del calcio es del 28,5%, de modo que conociendo que la densidad de la dolomita es 2.950 kg/m³, se calcula que la concentración de CaO en el sorbente es de 21,02 kmol/m³. La porosidad del lecho se considera como 0,4 (Ádanez et al., 1998).

$$D_e = 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1,75} \cdot p \quad (5.1)$$

$$k_S = k_{S0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (5.2)$$

Donde:

D_e = Difusividad efectiva de H₂S en la partícula, cm²/s

T = Temperatura, K

p = Presión, atm

k_S = Constante cinética, cm/s

k_{S0} = Factor de frecuencia, 66,44 cm/s

E_A = Energía de activación, 32.240 J/mol

R = Constante universal de los gases, 8,314 J/mol

Tabla 5-1. Composición en peso de la dolomita

Análisis de la composición	% en peso
Calcio	28,5
Magnesio	4,79
Silicio	3,11
Potasio	0,46
Hierro	0,34
Estroncio	0,10
Dióxido de carbono	40,84

Diversos estudios (Adánez et al.,1998; Abad Secades, 2003; Hu et al., 2006) aseguran que el modelo de núcleo sin reaccionar se asemeja a las características de la partícula, pudiéndose utilizar también el modelo de tamaño de partícula cambiante. Esta simulación se ha realizado con el modelo de núcleo sin reaccionar, MNSR, en lecho móvil. El modelo, aplicado a un lecho móvil, se observa en las ecuaciones (5.3), (5.4) y (5.5).

$$\frac{dx_B}{dz} = \frac{1}{u_S} \cdot \frac{dx_B}{dt} \quad (5.3)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{\frac{3 \cdot b}{R \cdot C_{B0}} \cdot C_A}{\frac{1}{k_G} + \frac{R}{D_e} \cdot (1-x_B)^{-1/3} \cdot \left[1 - (1-x_B)^{1/3} \right] + \frac{1}{k_S} \cdot (1-x_B)^{-2/3}} \quad (5.4)$$

$$u_S = \frac{\dot{m}_S}{A_t \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho_S} \quad (5.5)$$

Donde:

A = H₂S

B = CaO

X_B = Conversión de CaO

z = Longitud del lecho, m

u_S = Velocidad del sólido, m/s

b = Coeficiente estequiométrico de la reacción, igual a 1

R = Radio de la partícula, m

C_{B0} = Concentración de B inicial en el sólido, 21,02 kmol/m³

C_A = Concentración de A en el seno del fluido, kmol/m³

k_G = Coeficiente de transferencia externa de materia, cm/s

\dot{m}_S = Caudal másico de sólidos, kg/s

A_T = Área transversal del lecho, m²

ε = Porosidad del lecho, 0,4

ρ_S = Densidad del sólido, 2.950 kg/m³

Para la aplicación del modelo se han realizado las siguientes consideraciones:

- Para calcular el número de lechos necesario para que los equipos tengan unas dimensiones coherentes, se toma como referencia que la velocidad del gas para un lecho móvil debe ser aproximadamente de 1 m/s. Si se diseña un lecho de 1m² de área, el caudal de gas que circula por el lecho a esa velocidad se puede estimar como 3.600 m³/h, según la ecuación (5.6). De este modo, se necesitarían 4,5 equipos. Se decide dividir la corriente de gas en cuatro lechos de 1 m² de área transversal cada uno, por lo que el caudal de gas en cada lecho es 4.091 m³/h, a una velocidad de 1,14 m/s.

$$Q_{gas} = A_t \cdot u_{gas} \quad (5.6)$$

Donde:

Q_{GAS} = Caudal volumétrico del gas, m³/s

u_{GAS} = Velocidad del gas, m/s

- Si la velocidad del gas es superior a 7,9 cm/s, la resistencia a la transferencia externa de materia es despreciable (Abad Secades, 2003). Como en el caso de este lecho se supera esa velocidad, se hará uso de esta simplificación.
- Debido a la poca concentración de H₂S en el gas, y a la generación de agua con la reacción, se considera la velocidad del gas constante.
- No se considera la variación de masa del sólido cuando reacciona para obtener CaS, así como se considera el radio de partícula constante.

- La temperatura y la presión se consideran constantes en el lecho.
- El cálculo de la evolución de C_A será distinto según el flujo sea en contracorriente o en paralelo, con las ecuaciones (5.7) ó (5.8), respectivamente, tras realizar un balance molar en el lecho, con las consideraciones previas.

$$C_A = C_{A0} - \frac{F_{B0} \cdot (x_{Bf} - x_B)}{u_{gas} \cdot A_t} \quad (5.7)$$

$$C_A = C_{A0} - \frac{F_{B0} \cdot x_B}{u_{gas} \cdot A_t} \quad (5.8)$$

Donde:

C_{A0} = Concentración inicial de H₂S, kmol/m³

F_{B0} = Flujo molar inicial de CaO, kmol/s

x_{Bf} = Conversión final de CaO en la configuración contracorriente

Durante la simulación el modelo utilizado en el programa EES no dio resultados en la configuración en contracorriente. Estos problemas se deben a que es un problema de contorno y se desconoce la conversión final del equipo. De este modo, el sistema de ecuaciones planteado para la configuración en contracorriente no ha podido ser analizado. Por lo tanto, el análisis que se muestra a continuación corresponde a la configuración en paralelo

Dicho sistema de ecuaciones está referenciado a la conversión del sólido, x_B. Debido a las bajas concentraciones de H₂S, su concentración sigue disminuyendo, hasta sobrepasar la barrera del equilibrio pese a que la conversión de CaO se mantiene prácticamente estable. Según una serie de pruebas realizadas, se comprueba que cuando la conversión de CaO comienza a estabilizarse, la concentración de H₂S está próxima al equilibrio. De este modo, se considerará esa longitud como límite máximo del lecho, puesto que a partir del cual los datos no son fiables puesto que sobrepasan el equilibrio químico. Como la proporción entre el sólido y el H₂S es muy grande, pequeñas variaciones en la conversión de sólido hacen que las ppm del gas descendan mucho.

El modelo ofrece dudas conforma aumenta la longitud del lecho, puesto que no tiene en cuenta la eficiencia del contacto entre las partículas de sólido y las cada vez más diluidas moléculas de H₂S. Para este estudio se pretende realizar un análisis donde se ponga de manifiesto la influencia de la concentración inicial del contaminante gaseoso, del tamaño de partícula y de la cantidad de sólido alimentado.

Influencia de la concentración inicial

Se ha simulado el lecho de dolomita con un caudal de sólidos de 15 kg/h, de 0,005 m de radio de partícula, variando la concentración inicial de H₂S. Los resultados se representan en las figuras 5-2 y 5-3. Si tenemos en cuenta la premisa de la estabilidad de la conversión, esta se alcanzará a una altura de lecho distinta según la concentración inicial de sólido. Por ejemplo, con 2.500 ppm se alcanza una conversión estable aproximadamente a 1,2 m de lecho, mientras que para 1.000 ppm sucede a 0,5 m. Para 2.500 ppm la conversión es de 0,96 y la concentración final es 240 ppm aproximadamente, mientras que con 1000 ppm se obtiene 0,39 de conversión y 86 ppm finales de H₂S. De este modo se pone de manifiesto que es necesario una relación de conversión-concentración que sea óptima, dependiendo principalmente de la concentración inicial de contaminante y del caudal de entrada de sólido. Posteriormente se optimizará según la concentración inicial.

Figura 5-2. Conversión de CaO ($\dot{m}_s=15$ kg/h; $R=0,005$ m)

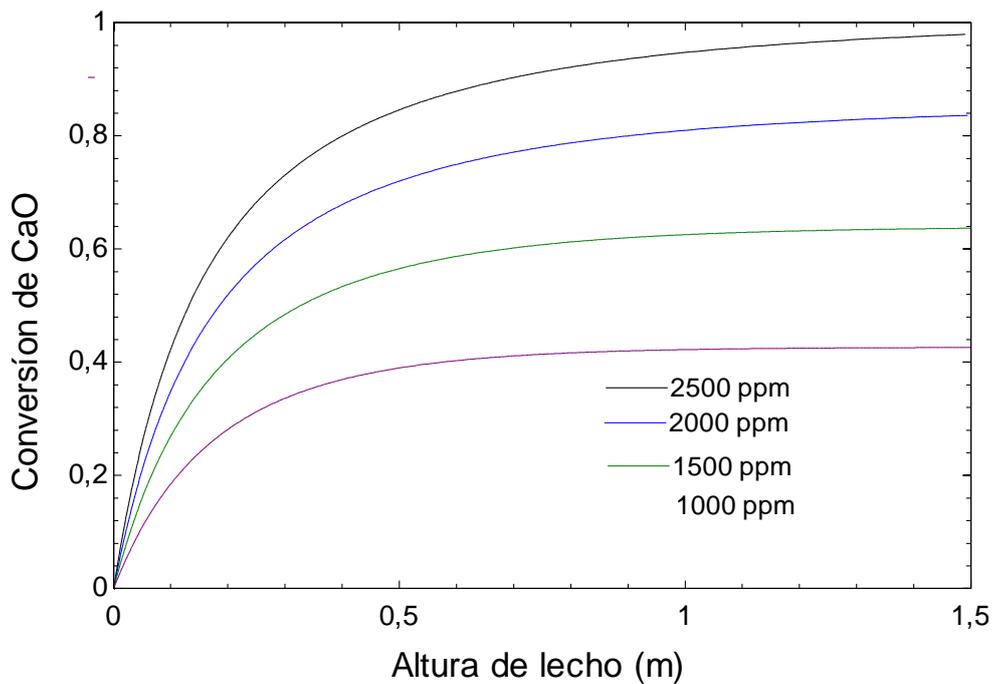
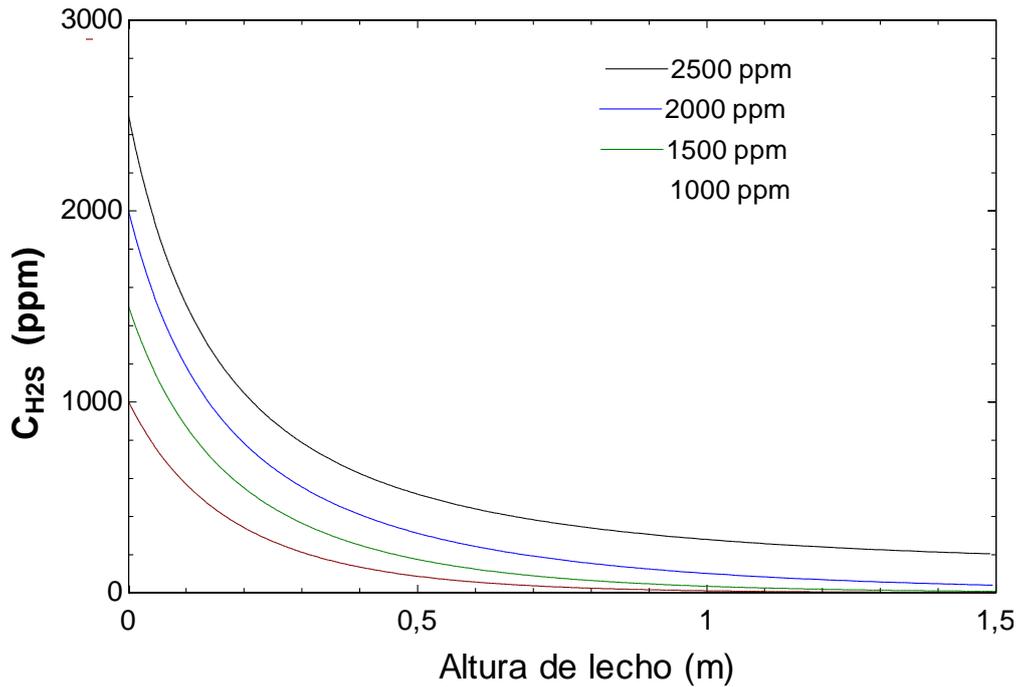


Figura 5-3. Concentración de H₂S ($\dot{m}_S=15$ kg/h; R=0,005 m)

Influencia del tamaño de partícula

En las figuras 5-4 y 5-5 se puede observar la evolución de la conversión de sólido y de la concentración de H₂S según el tamaño de partícula. La conversión final es la misma para los distintos radios, pero la altura de lecho a la que se alcanza es distinta, por lo que se considera que la estabilidad se alcanza antes si el radio de la partícula es menor, favoreciendo la eliminación del componente. Por lo tanto se confirman las conclusiones de trabajos anteriores. Cuando el radio de la partícula es muy pequeño, del orden de micras, la concentración de H₂S alcanza valores que sobrepasan el límite del equilibrio, por lo que no son tenidos en cuenta. De este modo, se pone en duda la fiabilidad de los parámetros cinéticos y de difusión escogidos cuando el tamaño de la partícula disminuye. Los datos de longitud de lecho no se consideran representativos, ya que los valores no son fiables. Se utilizan como medida de referencia para comparar la efectividad de la transferencia.

La variación del sistema con la temperatura no se ha tenido en cuenta, pues esta se considera fija e igual a la de la salida del gasificador (822 °C), no pudiendo variarse en el lecho. Se presupone que un aumento de la temperatura favorece la cinética de la reacción, reduciendo así la concentración final.

Figura 5-4. Conversión de CaO ($\dot{m}_S=15$ kg/h; $C_A=2000$ ppm)

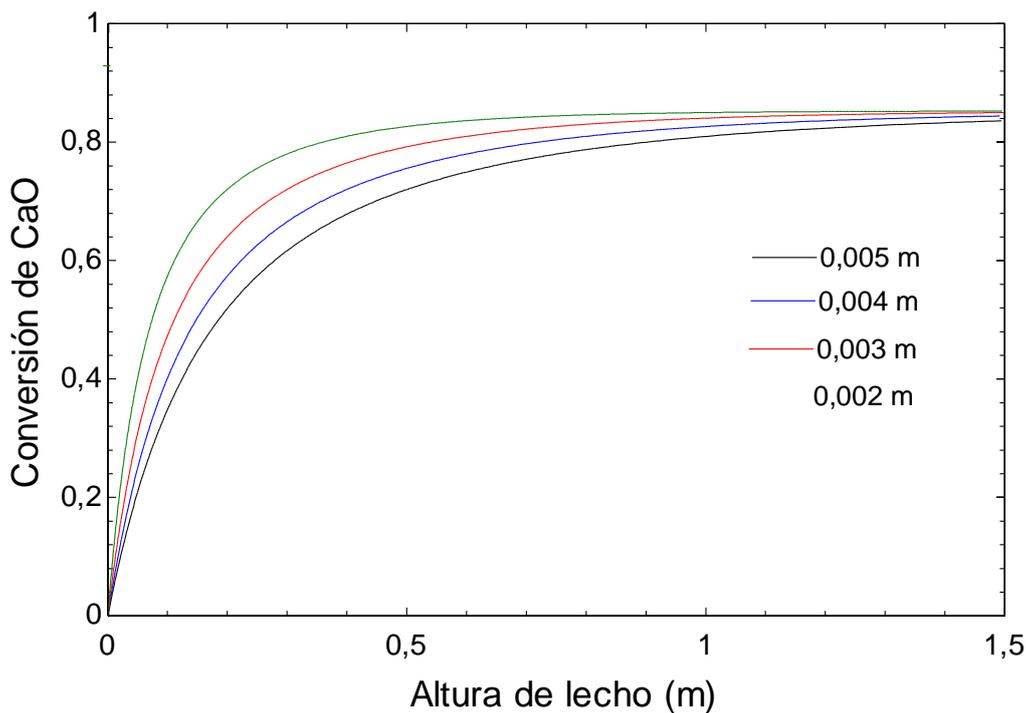
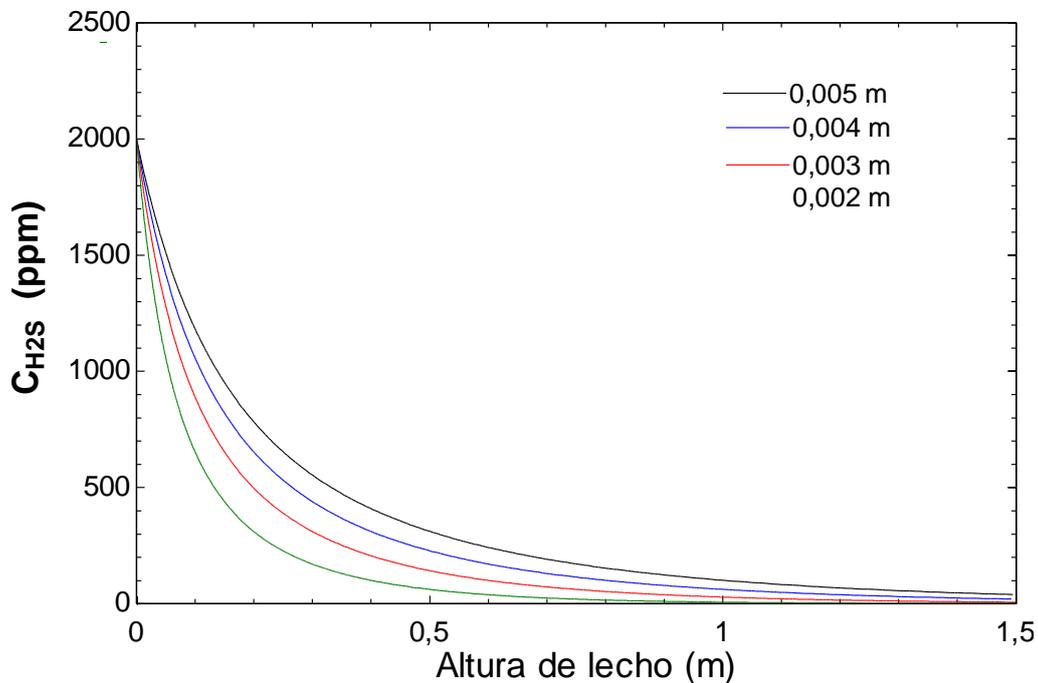


Figura 5-5. Concentración de H₂S ($\dot{m}_S=15$ kg/h; $C_A=2000$ ppm)



Influencia del caudal de sólido

Las siguientes simulaciones tendrán como objetivo determinar el caudal de sólido óptimo según la concentración de entrada de H₂S. El radio de partícula considerado es 0,04 m. Como se ha comentado anteriormente, se decide escoger la máxima conversión de sólido para una concentración final mínima y viable.

Se realiza la primera prueba considerando 2.000 ppm de contaminante a la entrada. En las figuras 5-6 y 5-7 se muestra la evolución de estos parámetros variando el caudal de sólidos de 12,5 a 20 kg/h. La optimización lleva a elegir un caudal de 15 kg/h. Con este valor del caudal, y para una longitud de lecho de 0,8 m, se obtiene una conversión de sólido de 0,81 y 100,8 ppm a la salida. La altura del lecho dependerá mucho del tamaño de la partícula, siendo este menor conforma más pequeña sea la partícula, con una conversión fija de 0,8.

Este valor supone un consumo total de 60 kg/h de dolomita. Si por cada lecho circulan 4091 m³/h, el parámetro \dot{m}_S/Q_{GAS} es de $3,67 \cdot 10^{-3}$ kg/m³, ó $1,47 \cdot 10^{-2}$ kg/Nm³ de gas. Si consideramos sólo el caudal de H₂S (2000 ppm equivalen a 0,2%), el parámetro \dot{m}_S/Q_{H_2S} es de 1,8 kg/m³ ó 7,35 kg/Nm³. Se espera que en contracorriente este valor sea menor. Si se calculan las proporciones molares, la relación Ca/S es 1,17:1. Este valor es muy próximo al aportado en el capítulo 4, de 1,2:1 (tomado de un estudio distinto a los datos cinéticos utilizados).

Figura 5-6. Conversión de CaO ($C_A=2.000$ ppm; $R=0,004$ m)

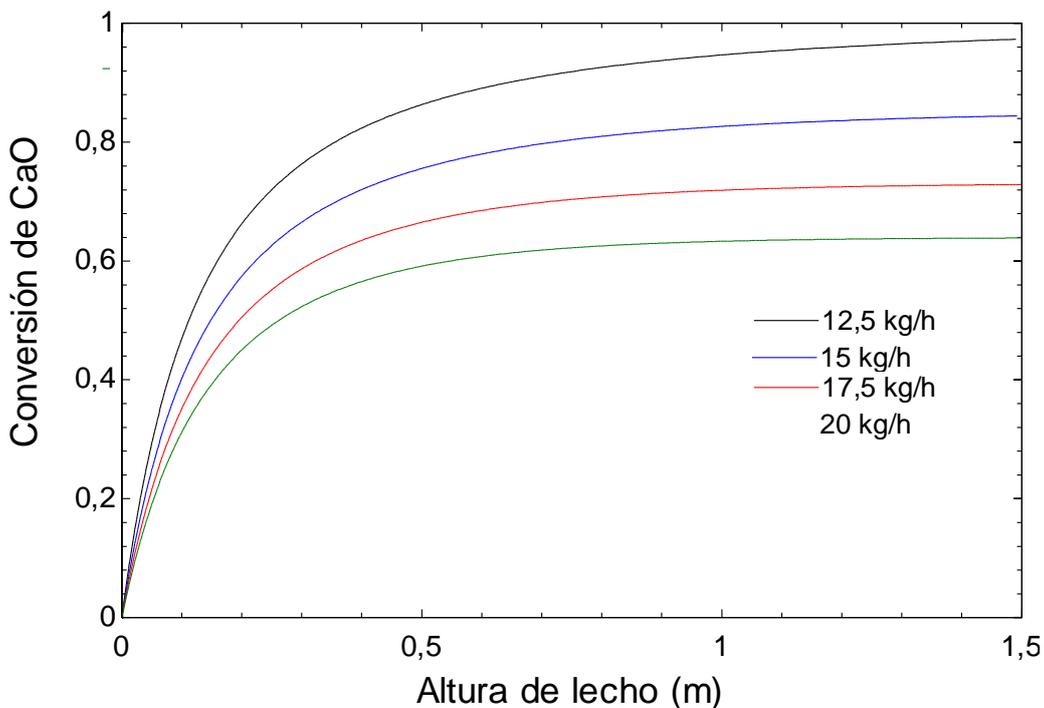
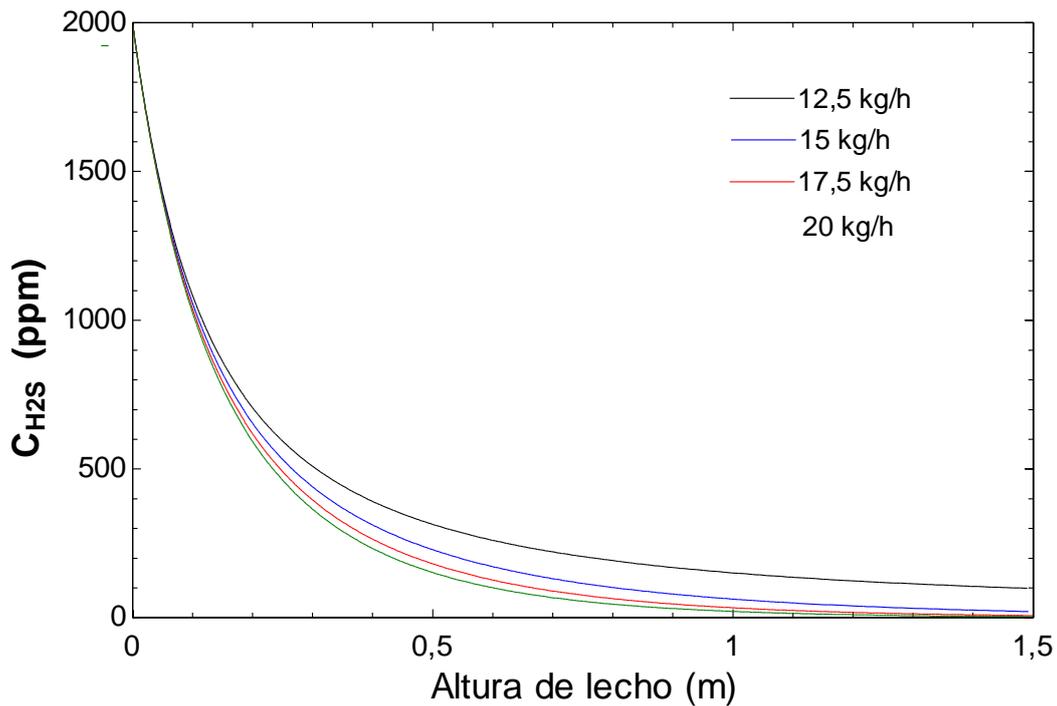


Figura 5-7. Concentración de H₂S ($C_A=2.000$ ppm; $R=0,004$ m)

Si la concentración inicial fuera 1.500 ppm, el método de simulación realizado es similar. Para este caso, se considera que la alimentación óptima es 11 kg/h por lecho, es decir, 44 kg/h de dolomita total. La estabilidad se alcanza a los 0,7 m de lecho, con una conversión de 0,81 y 103 ppm de concentración final. Este hecho se puede observar en las figuras 5-8 y 5-9. Si comparamos con la figura 4-6 y 4-7, la misma conversión y concentración final se alcanza con menor longitud de lecho, debido a la menor concentración inicial. Sin embargo, parece que esta concentración inicial no influye en el valor final de la concentración, que también se aproxima a 100 ppm.

Para esta situación, el valor del parámetro \dot{m}_S/Q_{GAS} es de $2,69 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ ó $1,08 \cdot 10^{-2}$ kg/Nm³, un resultado menor por la reducción del caudal de sólido. El parámetro \dot{m}_S/Q_{H2S} es de 1,79 kg/m³ ó 7,19 kg/Nm³, manteniéndose en un valor muy próximo al anterior. Para la proporción Ca/S el valor obtenido es 1,5:1, también muy próximo al valor esperado.

Figura 5-8. Conversión de CaO ($C_A=1.500$ ppm; $R=0,004$ m)

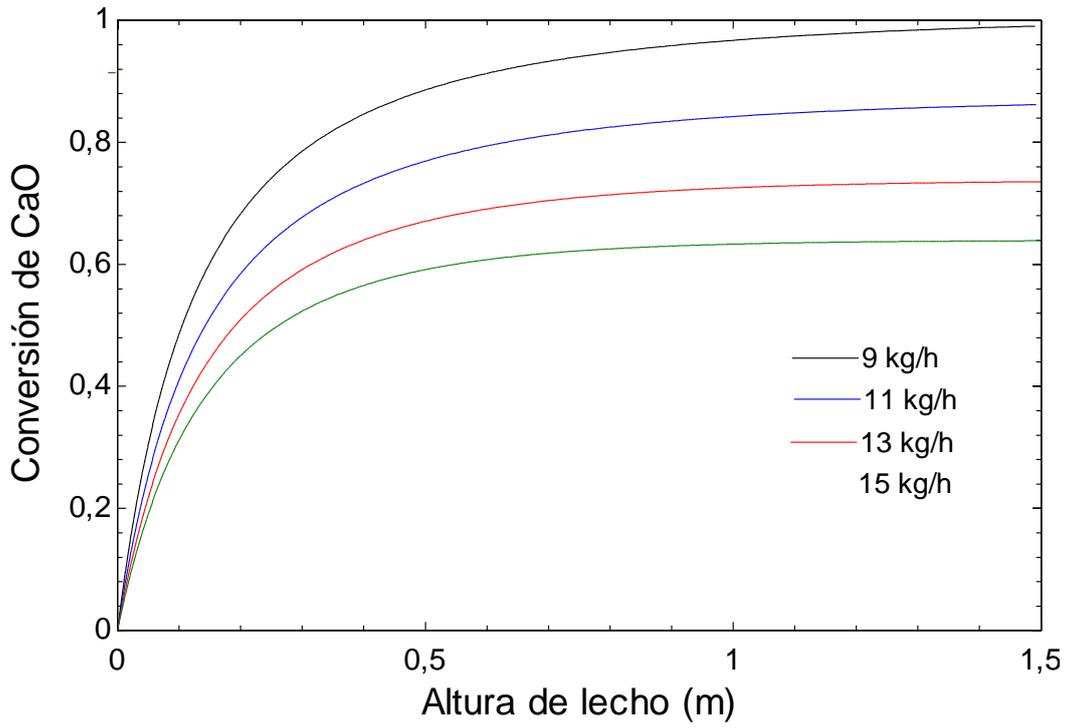
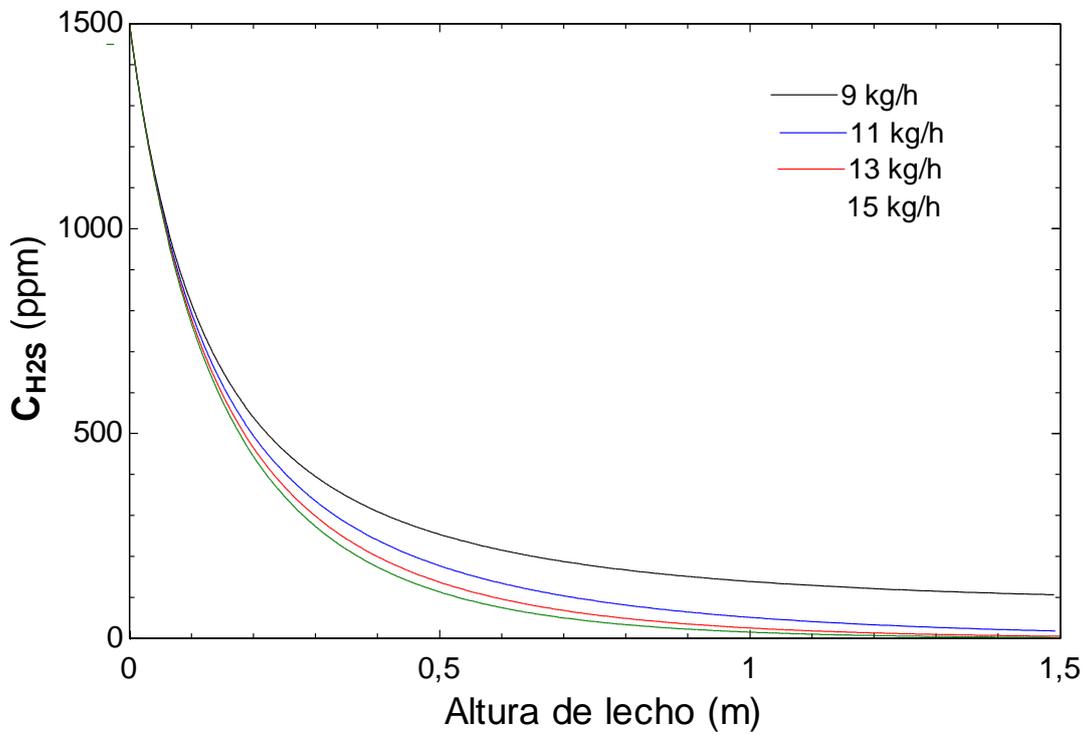


Figura 5-9. Concentración de H₂S ($C_A=1.500$ ppm; $R=0,004$ m)



Para una concentración inicial de 1.000 ppm, el caudal de sólidos óptimo es 7 kg/h, que supone 28 kg/h de dolomita totales. Se alcanza la conversión estable de 0,82 en 0,6 m de lecho, con una concentración final de 99 ppm. Las figuras 5-10 y 5-11 muestran estos resultados. Se confirma que la menor concentración conlleva una menor longitud de lecho, sin una reducción importante de la concentración final de H₂S.

El parámetro \dot{m}_S/Q_{GAS} en este caso es $1,71 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, que equivale a $6,86 \cdot 10^{-3} \text{ kg/Nm}^3$. El valor de \dot{m}_S/Q_{H_2S} es $1,71 \text{ kg/m}^3$ ó $6,86 \text{ kg/Nm}^3$, variando según lo esperado. El ratio molar Ca/S se establece como 1,09:1. Cotejando con los ratios anteriores, se comprueba como con el descenso de la concentración de contaminante la proporción necesaria de dolomita se reduce ligeramente, facilitando la depuración de H₂S.

Figura 5-10. Conversión de CaO ($C_A=1.000 \text{ ppm}$; $R=0,004 \text{ m}$)

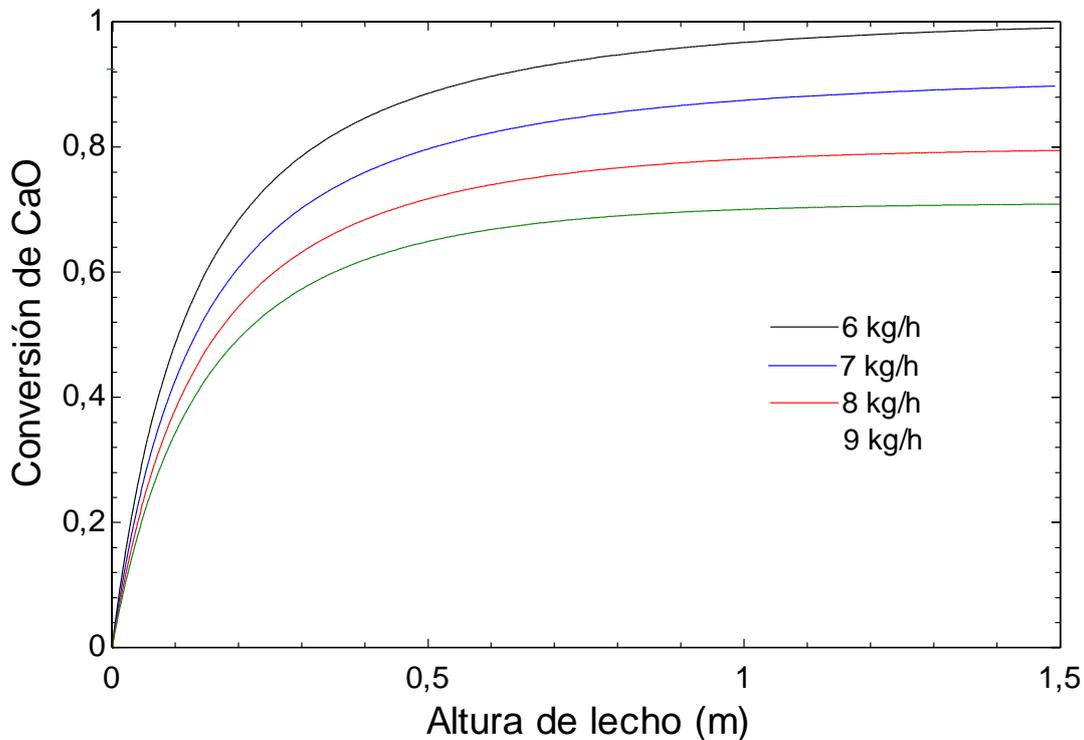
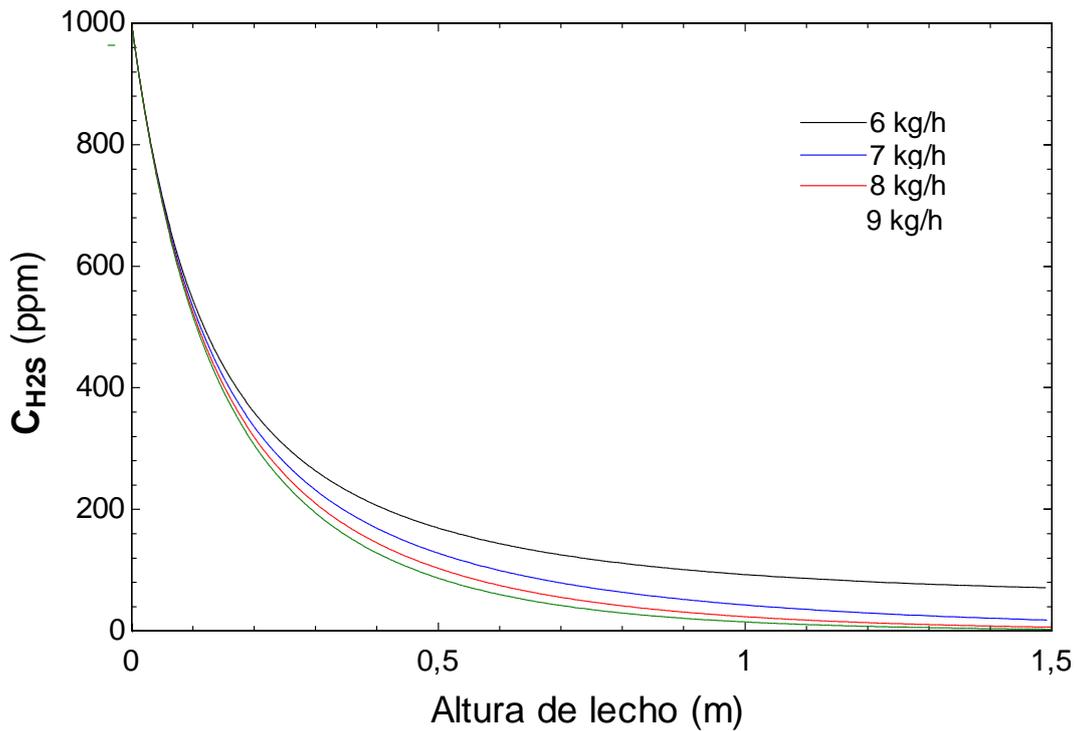


Figura 5-11. Concentración de H₂S ($C_A=1000$ ppm; $R=0,004$ m)

Conclusiones del diseño

Se puede concluir que el paso del gas por un lecho móvil de dolomita reducirá el contenido en H₂S a menos de 100 ppm (considerando que el flujo en contracorriente favorece la transferencia de materia). La concentración de COS que se encuentra en equilibrio es de 5 ppm, según las ecuaciones (4.7) y (4.8). Un tamaño de partícula reducido y una alta temperatura favorecen la eliminación del contaminante. Este grado de depuración se puede alcanzar con una relación de 1,8 kg de dolomita por cada m³ de H₂S, que equivale aproximadamente a 7 kg/Nm³ de gas. El ratio molar Ca/S se encuentra muy próximo al valor encontrado en la bibliografía, de 1,2:1 (Keairns et al., 1976)

El coste de la dolomita calcinada es de 100 €/t, aproximadamente, de modo que el coste de limpieza es 0,18 €/m³ H₂S, que equivaldría a 60 €/h, aproximadamente, suponiendo un porcentaje 0,2% de H₂S en el gas.

5.2 ZnO

Desarrollo del modelo

En este estudio se analizará la capacidad de ZnO para depurar el gas de H₂S, con la temperatura como principal variable. Los parámetros de cinética y transferencia a través de los poros se muestran a continuación, mientras que el orden de reacción es 1 (Lew et al., 1992). Los datos del sólido son los siguientes, que se consideran fijos. El radio de partícula es de $1,6 \cdot 10^{-7}$ m. El sorbente es 100% ZnO, con una densidad de 5610 kg/m^3 y con una concentración de $68,9 \text{ kmol/m}^3$. La porosidad del lecho se estima en 0,59.

$$k_S = k_{S0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (5.9)$$

Donde:

D_E = Difusividad efectiva de H₂S en la partícula, cm²/s

T = Temperatura, K

k_S = Constante cinética, cm/s

k_{S0} = Factor de frecuencia, 1,30 cm/s

E_A = Energía de activación, 10.300 Cal/mol

R = Constante universal de los gases, 1,987 Cal/mol K

Tabla 5-2. Difusividad efectiva de H₂S en ZnO

Temperatura	D_E (cm ² /s)
400 °C	$2,7 \cdot 10^{-10}$
500 °C	$3,0 \cdot 10^{-9}$
600 °C	$2,0 \cdot 10^{-8}$
700 °C	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Para la simulación se ha tenido también en cuenta un lecho móvil de ZnO, tomando el modelo de partícula de núcleo sin reaccionar, MNSR, como ya se vio en las ecuaciones (5.3), (5.4) y (5.5), y asumiendo las mismas simplificaciones. El problema de contorno que plantea la configuración en contracorriente no dio los resultados esperados. Si bien se el código converge en algunas ocasiones cuando se supone la conversión final, los valores de la concentración no son lógicos, por lo que su

análisis se desestima. La configuración en equicorriente sí obtuvo resultados aceptables, por lo que se procede a su análisis, considerando que los resultados en contracorriente deberían ser mejores.

Debido a la menor temperatura, el caudal de gases es menor que el que pasa por el lecho de dolomita, por lo que es necesario variar las pautas que se tomaron en esa etapa. A 400 °C el caudal de gas es de 2.515 m³/h, por lo que si se mantienen los cuatro lechos de 1 m² de área transversal, según la ecuación (5.6) la velocidad del gas sería de 0,7 m/s aproximadamente, por debajo de la velocidad recomendada de 1 m/s. Por este motivo, se decide dividir el caudal de gas únicamente en tres lechos de 0,9 m² de área transversal cada uno. De este modo, la velocidad del gas a su paso por el lecho queda en función de su temperatura, como se observa en la tabla 5-3. A la temperatura de 600 °C no se realizarán simulaciones, ya que la cantidad de sorbente volatilizada comienza a ser importante, por lo que la operación pierde interés.

Tabla 5-3. Velocidad del gas en el lecho de ZnO

Temperatura	v_{GAS}
400 °C	1,04 m/s
500 °C	1,19 m/s

Los primeros test aportan las mismas conclusiones que los realizados con un lecho de dolomita. Debido a que la conversión está referida al sólido y los bajos niveles de concentración del contaminante en el aire, cuando se alcanza una conversión máxima pese al aumento de la longitud del lecho, la concentración de H₂S continúa bajando hasta incluso superar el límite del equilibrio. Como en el caso del lecho de dolomita, se determinará una altura de lecho a partir de la cual los resultados no son fiables, según cada test realizado.

El interés de la simulación debe centrarse en la conversión y en la concentración final, puesto que la longitud del lecho no es representativa. En las simulaciones se ha probado variando el área transversal del lecho para comprobar cómo varía la altura del mismo. La variación que sufre la velocidad del gas hace que no sea aconsejable, puesto que aumentarla hace que el tiempo de residencia del gas disminuya, bajando así la conversión. Como consecuencia, se decidió mantener la velocidad en torno a 1 m/s, probando con aumentar el número de lechos para así reducir el caudal y con ello la velocidad (con lechos de área menor). El resultado volvió al punto de partida, por lo que se ha considerado que los datos de longitud de lecho no son representativos.

Influencia de la temperatura

La primera prueba se hace con 100 ppm de entrada de H₂S a 400 °C, variando el caudal de sólidos de entrada desde 0,5 a 2 kg/h para determinar cuál es la cantidad necesaria. Las figuras 5-12 y 5-13 muestran la evolución de la conversión de sólido y de la concentración de H₂S a lo largo del lecho.

Para un caudal de 1 kg/h, la conversión comienza a estabilizarse en torno a 0,8 m de lecho. En ese punto, la conversión es de 0,49 y la concentración de salida es 1,4 ppm. Con ese caudal de sólido no se conseguiría a priori la especificación necesaria para la pila (considerando flujo equicorriente), por lo que es necesario aumentar la cantidad de sólido de entrada.

En el caso de 2 kg/h de alimentación de sólido, a 0,4 m de lecho se estabiliza la conversión a aproximadamente 0,24 con una concentración de 0,99 ppm a la salida. Comparando los dos casos se comprueba que un aumento del caudal de sorbente implica una menor longitud de lecho, con una conversión bastante menor y una concentración a la salida relativamente inferior.

A priori, sorprende el hecho de que se consiga mejorar depuración del contaminante con menor conversión de sólido. Teóricamente, si se consigue reducir la concentración de H₂S es porque una mayor cantidad de sólido ha reaccionado, es decir, se aumenta la conversión. Si el valor límite del equilibrio de H₂S está próximo a alcanzarse, significa que un aumento de la cantidad de sólido no conseguirá que reaccione más cantidad de este, de modo que la conversión disminuye (definida como la fracción de sólido que reacciona respecto de la cantidad total alimentada. Por esta razón sorprende que se consiga una reducción en la concentración final de sólido. Este hecho puede ser debido a que la velocidad y el flujo molar de sólido aumentan. Según el modelo empleado, un aumento en el flujo molar reduce la concentración final de H₂S, mientras que el aumento de la velocidad reduce la variación de la conversión con la longitud del lecho.

Por lo tanto, un aumento del caudal de sólido facilita la depuración de H₂S, pero conlleva la reducción de la conversión. Puede darse el caso de realizar varios ciclos de depuración, donde la corriente de sólido circule varias veces por el lecho para aumentar la conversión y así su aprovechamiento, además de reducir la concentración de H₂S en el gas. Después de esta serie de ciclos, el sorbente con una alta conversión sería regenerado en un reactor aparte. Esta configuración debe ser analizada más profundamente en un lecho móvil a escala piloto, para determinar si las conclusiones sacadas a partir de este estudio son correctas, y en ese caso, determinar el número de ciclos óptimos para aprovechar el sorbente adecuadamente. Simulaciones posteriores confirmaron esta tendencia: aumentar el caudal de sólido reduce la conversión del mismo y la concentración de contaminante a la salida.

Figura 5-12. Conversión de ZnO ($C_A=100$ ppm; $T=400$ °C)

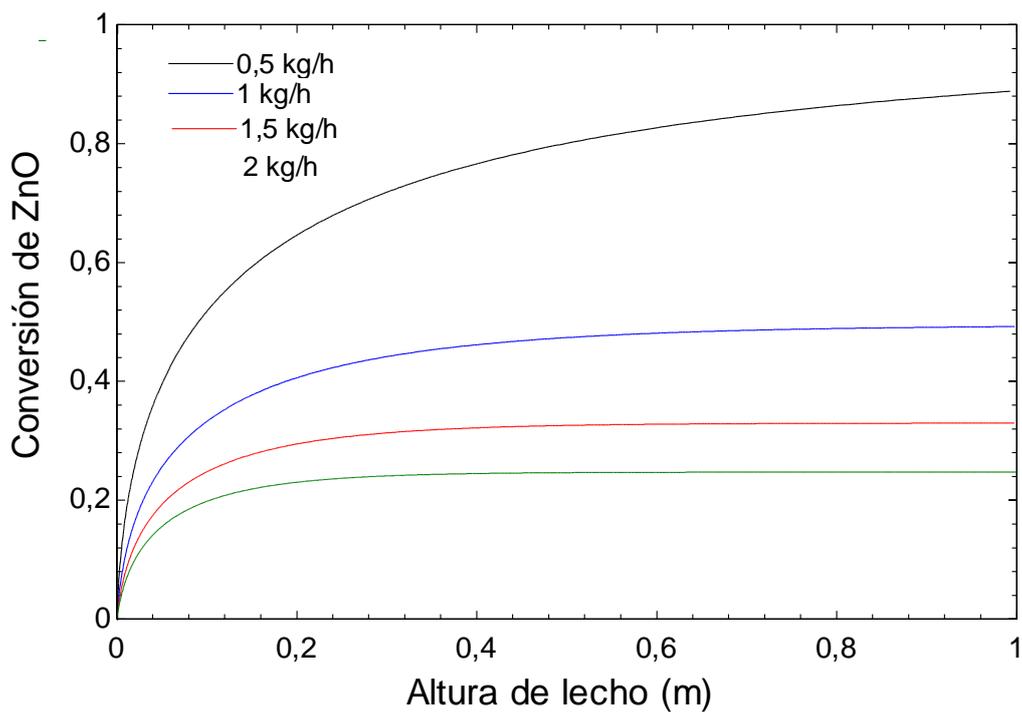
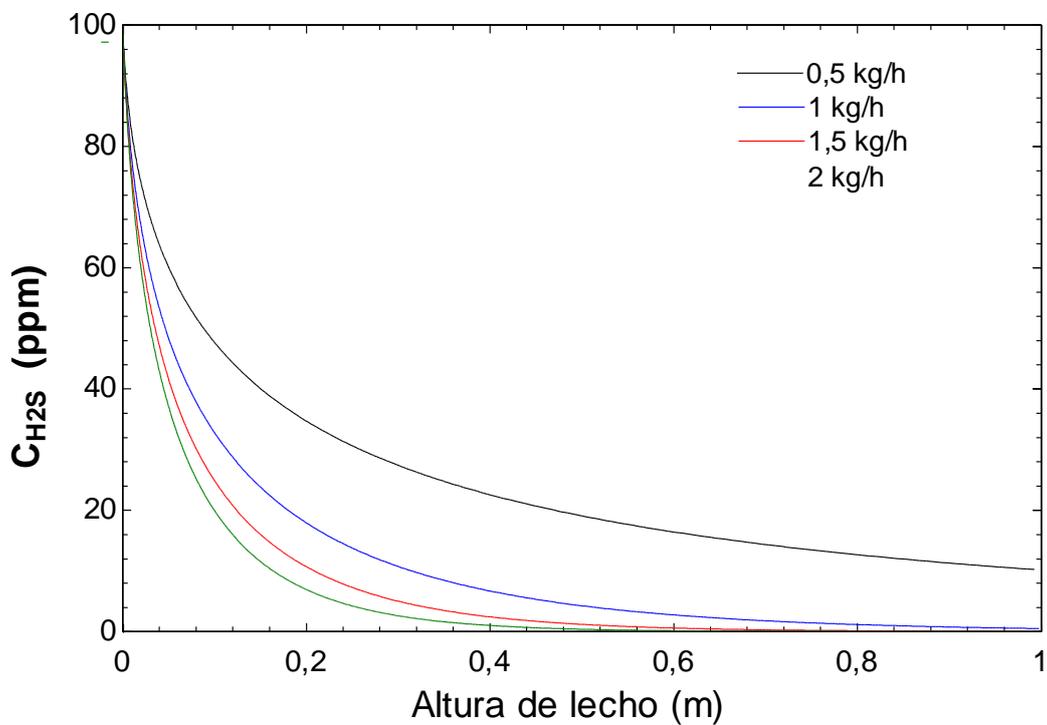


Figura 5-13. Concentración de H₂S ($C_A=100$ ppm; $T=400$ °C)



La siguiente prueba se realizó a 500 °C, variando igualmente el caudal de sólidos desde 0,5 a 2 kg/h. Los resultados se pueden ver en las figuras 5-14 y 5-15.

Para una alimentación de 1 kg/h, la conversión alcanza un valor estable de 0,49 y una concentración de salida de 0,64 ppm. Comparando con la prueba a 400 °C, la longitud del lecho es menor para la misma conversión, consiguiéndose una mayor depuración del contaminante. Esto se debe al aumento de la temperatura los coeficientes D_E y k_S aumentan, por lo que la reacción química se ve favorecida.

Con un caudal de sólidos de 2 kg/h se alcanza una conversión de 0,25 y una concentración final de 0,37 ppm. Los resultados siguen la tendencia mostrada descubierta a 400 °C. Se mejora la depuración a la vez que la concentración se ve reducida. Esto se debe, como se comentó anteriormente, al aumento del flujo molar y la velocidad del sólido. Respecto al aumento de la temperatura, se aprecia también una mejora de los resultados.

Figura 5-14. Conversión de ZnO ($C_A=100$ ppm; $T=500$ °C)

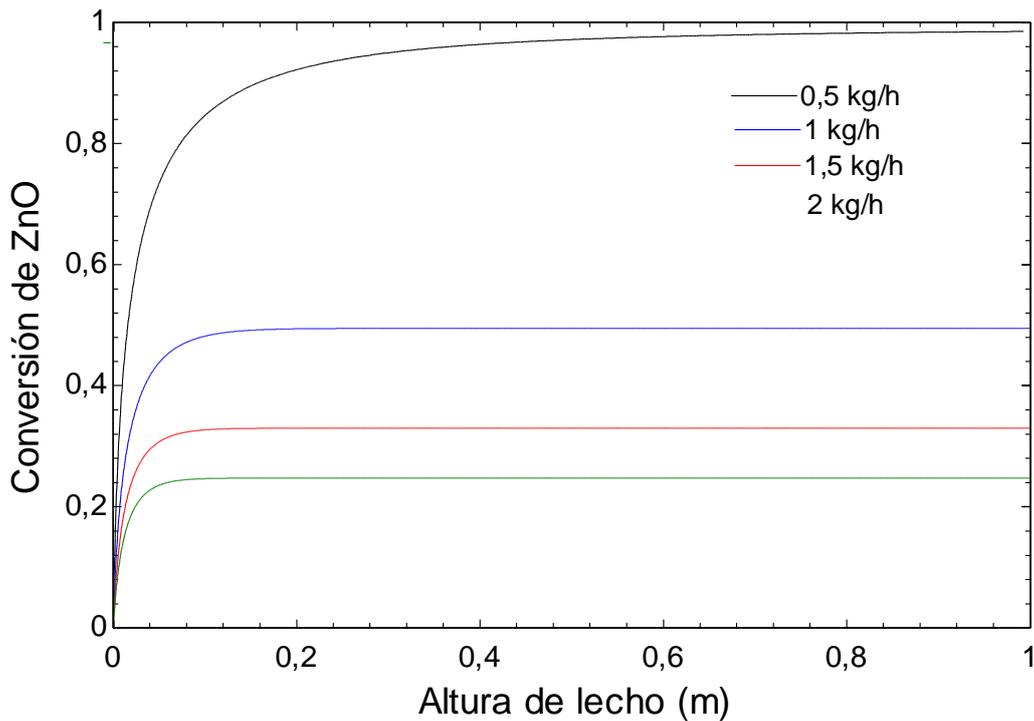
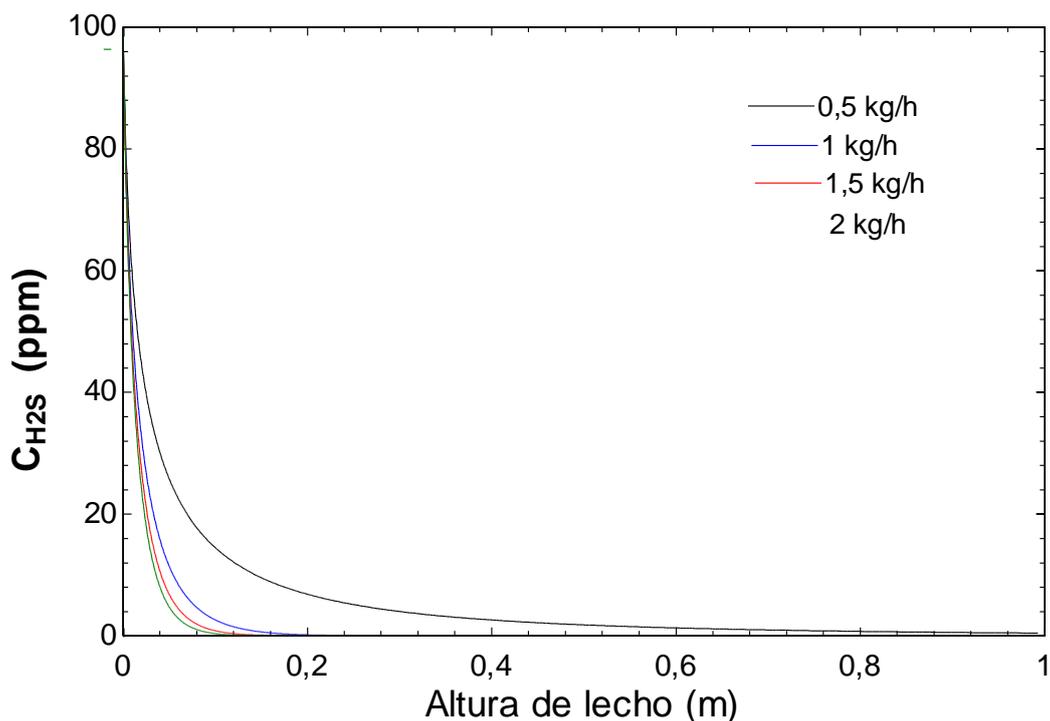


Figura 5-15. Concentración de H₂S ($C_A=100$ ppm; $T=500$ °C)

Conclusiones del diseño

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados no son demasiado claras. Dadas la baja conversión por paso, se puede recircular la corriente de sólido para aprovecharla mejor a la vez que se depura aún más el gas. Este extremo debe confirmarse en un lecho móvil real donde se optimice el número de ciclos.

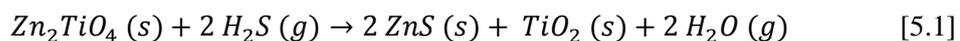
Por otro lado, la pérdida del sorbente es factor muy importante a tener en cuenta. Según la bibliografía (figura 4-6), el aumento de la temperatura de 400 a 500 °C tiene efectos negativos en la eliminación de H₂S, debido al aumento de la concentración en equilibrio según la reacción [4.14]. Sin embargo, según los resultados del modelo, a 500 °C la eliminación del contaminante es mayor. Esta incoherencia no debe atribuirse a la pérdida de sorbente (que no es tomada en cuenta en el modelo), ya que la concentración en equilibrio no se ve afectada por este hecho, sino por la presencia de H₂O.

Si bien es esperable que la operación mejore en contracorriente, no se asegura que se alcance la especificación de concentración final de H₂S, que depende mucho del caudal de sólido de entrada y de la eficacia del contacto entre sorbente y contaminante. Por este motivo se debe estudiar la inclusión de óxidos de y titanio en el sorbente, y evaluar así la capacidad de eliminación de H₂S.

5.3 Zn₂TiO₄

Desarrollo del modelo

La utilización de Zn₂TiO₄ disminuye la volatilización del sorbente, mejorando así las condiciones de la operación. En este caso, la reacción que tiene lugar es la siguiente.



En este caso los parámetros de la cinética y la difusión se exponen a continuación, considerándose que el orden de reacción es 1 (Lew et al., 1992). Los datos del sólido se consideran fijos. El radio de partícula es de $5 \cdot 10^{-8}$ m. El sorbente es 100 % Zn₂TiO₄, con una densidad de 5.280 kg/m³ (Sukon, 2011) y con una concentración de 21,8 kmol/m³. La porosidad del lecho se estima en 0,42.

$$k_S = k_{S0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (5.10)$$

Tabla 5-4. Difusividad efectiva de H₂S en Zn₂TiO₄ (Lew et al., 1992)

Temperatura	D _E (cm ² /s)
400 °C	$1,8 \cdot 10^{-10}$
500 °C	$2,2 \cdot 10^{-9}$
600 °C	$1,3 \cdot 10^{-8}$
700 °C	$8,3 \cdot 10^{-8}$

Donde:

D_E = Difusividad efectiva de H₂S en la partícula, cm²/s

T = Temperatura, K

k_S = Constante cinética, cm/s

k_{S0} = Factor de frecuencia, 0,40 cm/s

E_A = Energía de activación, 9.300 Cal/mol

R = Constante universal de los gases, 1,987 Cal/mol K

Para la simulación se utiliza el modelo de núcleo sin reaccionar, MNSR, pero considerando en este caso que la estequiometría de la reacción hace que el parámetro b sea igual a 0,5. La velocidad de gas y el área transversal del lecho se consideran las mismas que en el lecho de ZnO.

Para las simulaciones realizadas se sigue el mismo procedimiento que en los apartados anteriores. Se observa que el caudal de sólidos necesario es mayor, debido principalmente al mayor peso molecular de este sorbente y por tanto la menor concentración molar. La estabilidad de la conversión se alcanza antes que con ZnO, por lo que la escala de las gráficas ha sido aumentada.

Influencia de la temperatura

La primera prueba se ha realizado a 400 °C, variando el caudal de sólidos de 2 a 10 kg/h, como se puede ver en las figuras 5-16 y 5-17. Con 2 kg/h la conversión se estabiliza en 0,72 para una concentración de salida de 2,7 ppm. Cuando se alimentan 6 kg/h se consigue una conversión de 0,24 y 1 ppm de H₂S a la salida. Para una entrada de 10 kg/h de sólido, la conversión alcanzada es de 0,14, con 2,2 ppm de concentración de contaminante a la salida. Como se puede observar, en ningún caso se alcanza la especificación necesaria para la pila. Por otro lado, el aumento del caudal de sólido de entrada no consigue mayor depuración del contaminante, como se observó en el lecho de ZnO. Sólomente se consigue reducir la longitud de lecho necesaria para alcanzar una concentración estable.

Se puede determinar que a 400 °C la capacidad de depuración de Zn₂TiO₄ no es suficiente para la aplicación del gas en una pila de combustible. Queda por determinar el funcionamiento en contracorriente y con la recirculación de sólido. Las simulaciones realizadas a 500 °C se muestran en las figuras 5-18 y 5-19. Pese a verse favorecida la reacción, no se asegura que se alcance la concentración deseada.

Figura 5-16. Conversión de Zn₂TiO₄ (C_A=100 ppm; T=400 °C)

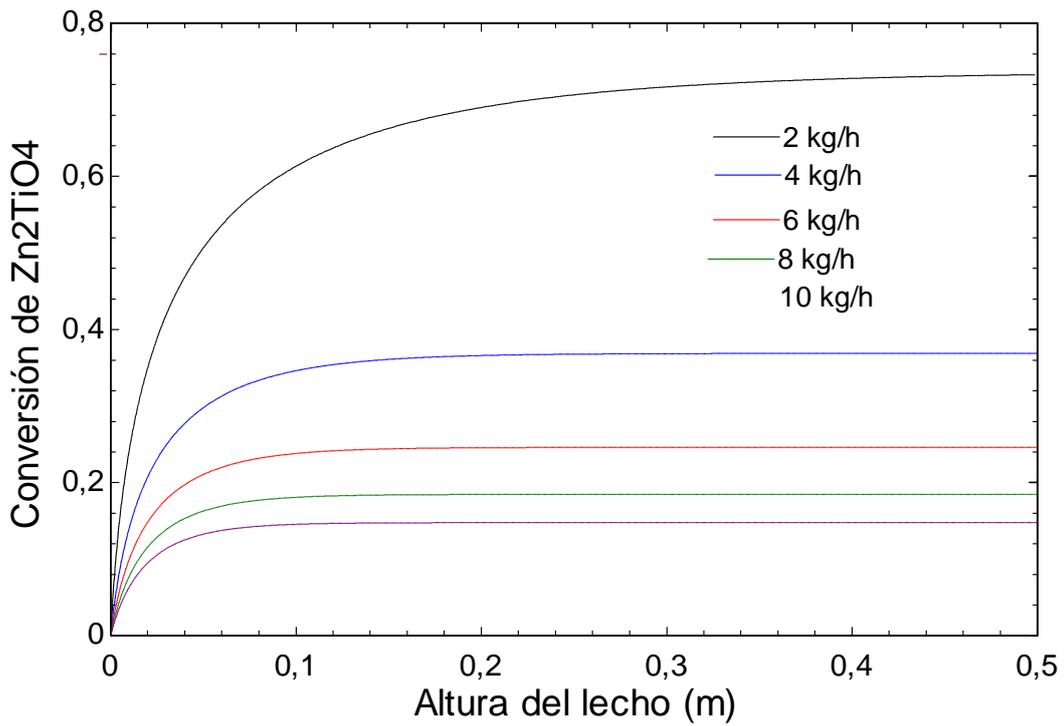


Figura 5-17. Concentración de H₂S (C_A=100 ppm; T=400 °C)

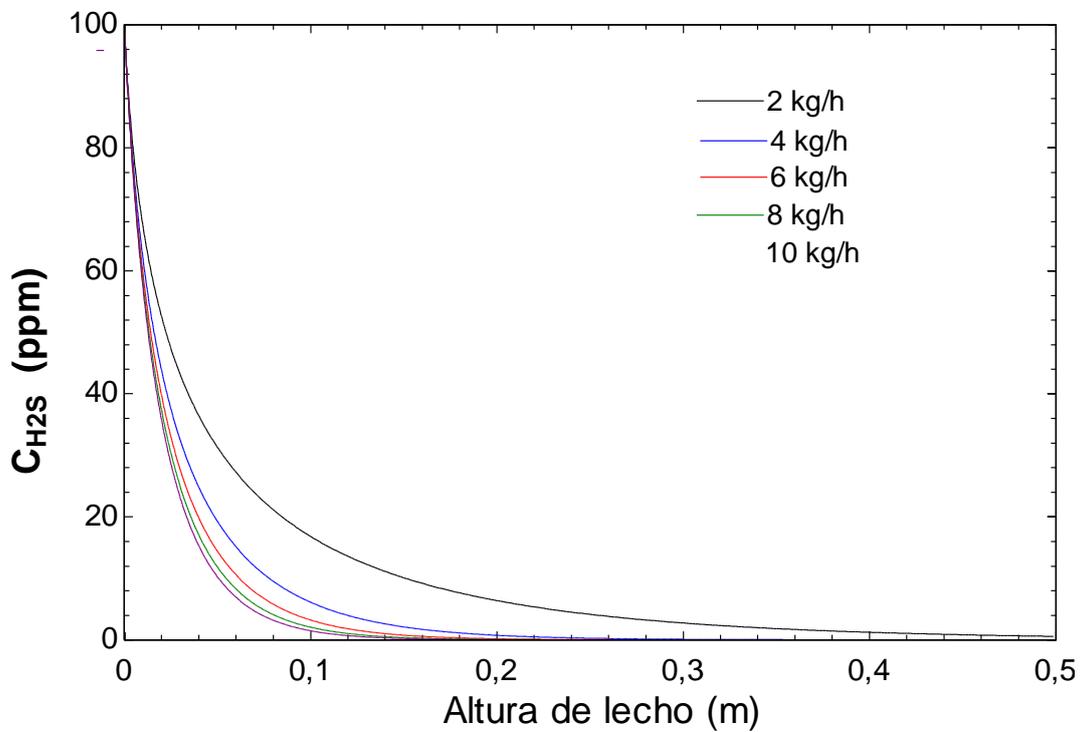


Figura 5-18. Conversión de Zn₂TiO₄ (C_A=100 ppm; T=500 °C)

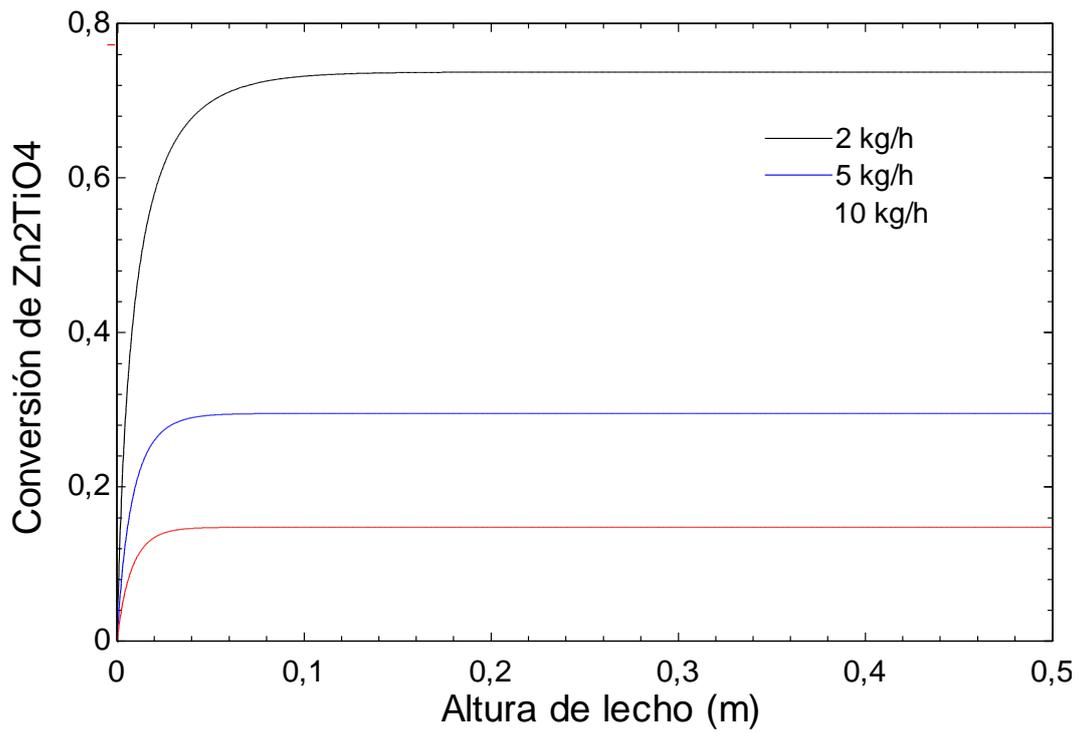
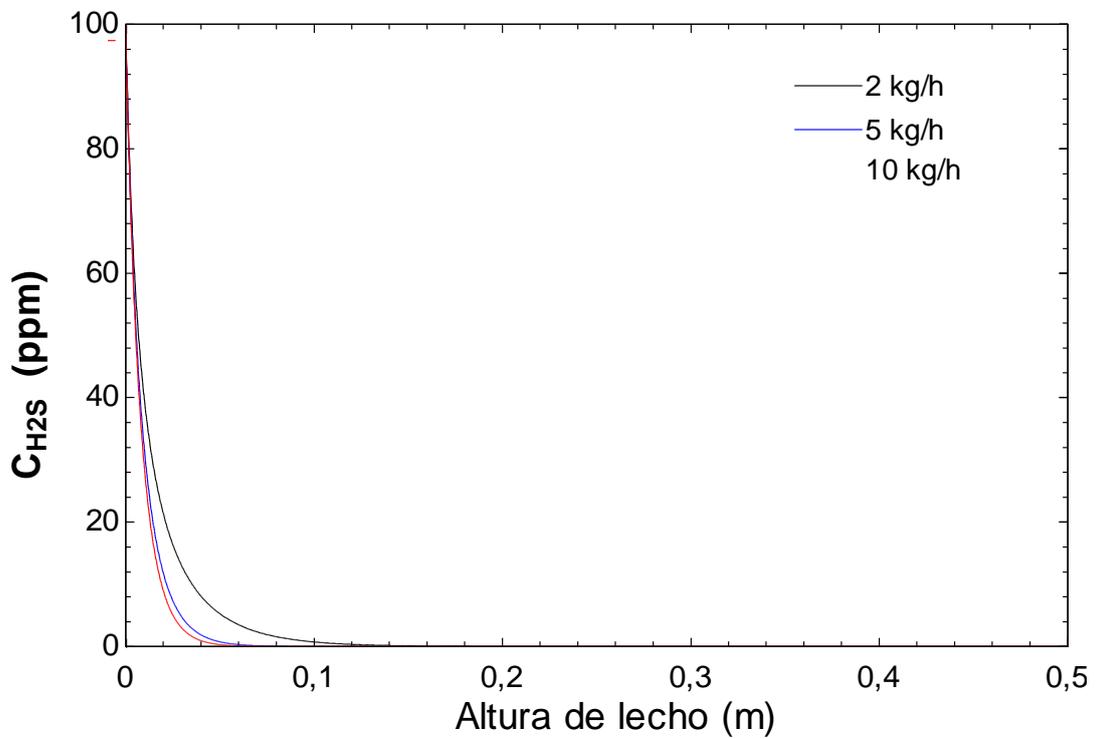


Figura 5-19. Concentración de H₂S (C_A=100 ppm; T=500 °C)



Conclusiones del modelo

Se puede concluir, por tanto, que la utilización de Zn₂TiO₄ como sorbente para la eliminación de H₂S no alcanza las especificaciones necesarias cuando el gas se destina a una pila de combustible. El descenso de la volatilización de sorbente parece no compensar el hecho de no poder alcanzar la especificación necesaria. Por otro lado, se aprecia el mismo efecto respecto al aumento de la temperatura que el lecho de ZnO. Este hecho puede suponer que el modelo aquí analizado pierda validez.

Sería adecuado un análisis experimental del sorbente en un lecho a escala piloto cuando el flujo es contracorriente, pudiendo incluirse la recirculación de sólido, para asegurar la fiabilidad del modelo de este estudio.

6 CONCLUSIONES

Con este apartado se pretende concluir el proyecto y resumir los aspectos más importantes

6.1 Resumen del proyecto

Se han analizado las posibilidades para la generación de energía eléctrica mediante una pila de combustible. Para ello se ha utilizado un combustible procedente de residuos sólidos urbanos. La producción que se ha considerado más correcta para este tipo de combustible es la pequeña/mediana escala, tomando como referencia 3 MWe. Se han analizado las configuraciones que presentasen las mejores características para la gasificación del combustible, escogiéndose un lecho fluido burbujeante con aire, por su relativo bajo coste, adecuado para generación de potencia a mediana escala.

Los principales contaminantes de la corriente de gas han sido estudiados, así como sus efectos y los métodos de abatimiento posibles. Se ha determinado que los principales contaminantes son las partículas, los alquitranes, los metales alcalinos y los compuestos de azufre, cloro y nitrógeno.

Se han analizado las posibilidades técnicas de las pilas de combustible, seleccionando las de alta temperatura. Entre estas, se han escogido las *SOFC* por su facilidad de operación y su mayor tolerancia a los contaminantes. Durante la limpieza se debe asegurar que la concentración de HCl y H₂S no supere 1 ppm, ya que la operación en la pila se vería gravemente perjudicada.

Se ha seleccionado la configuración del sistema que ofrece las mejores condiciones para la depuración de los contaminantes. El estudio se ha centrado en el abatimiento de H₂S en dos etapas, para ahorrar en el sorbente más costoso, utilizando un sorbente más barato pero menos eficaz en la etapa primaria de depuración.

Un lecho móvil de dolomita a la salida del gasificador ha sido escogido para la primera etapa de abatimiento de H₂S, a una temperatura de 820 °C aproximadamente. Se espera que con la inclusión de este lecho también se reduzcan los niveles de alquitranes y NH₃. A continuación el gas se enfría hasta los 400 °C para que los metales pesados condensen y se depositen en la superficie de las partículas, siendo depurados conjuntamente en un sistema de ciclones. A continuación se produce la adsorción en seco del HCl mediante el mineral de trona, donde se consigue la depuración de este contaminante.

Para la eliminación de los alquitranes se propone el sistema OLGA, donde mediante una sucesión de etapas de absorción y condensación se consigue el abatimiento de estos contaminantes. El gas sale aproximadamente a 80 °C, y debe calentarse hasta los 400 °C antes de pasar por la etapa secundaria de depuración de H₂S. Esta consiste en un lecho de óxidos de cinc, donde se pretende alcanzar la especificación mínima de H₂S para el uso del gas en una pila de combustible.

Se han analizado las condiciones de operación que maximizan la generación eléctrica en una *SOFC*. Las que tienen mayor influencia son la temperatura de operación del equipo y la de entrada del gas, el factor de utilización del combustible, la dilución del gas y la densidad de corriente que pueda generar la pila. Para generar la potencia eléctrica de 3 MW son necesarias 150.000 celdas unitarias, que equivale aproximadamente a 1.500 m² de superficie de pila.

6.2 Conclusiones del estudio

El estudio realizado en este proyecto se ha centrado en determinar la eficacia de los sorbentes convencionales para la eliminación del H₂S del gas.

Para la etapa primaria se ha seleccionado la dolomita como sorbente, y se ha analizado la influencia de la concentración inicial, el tamaño de partícula, la temperatura y el caudal de sólidos en el abatimiento de H₂S mediante un lecho móvil. Se ha determinado que un tamaño de partícula menor favorece la eliminación del contaminante, que se favorece al disminuir la resistencia a la transferencia de masa. El aumento de la temperatura favorece en este caso la reacción química, sin embargo, no debe ser excesivamente alta, para no favorecer la sinterización de la ceniza. Por esto se ha decidido que la temperatura del lecho quede fijada por la salida del gas del gasificador, colocando el equipo justo a continuación.

La concentración inicial de H₂S se ha variado entre 1.000 y 2.000 ppm, pudiéndose alcanzar siempre 100 ppm tras pasar por el lecho, cuando el equipo opera en equicorriente. Se observa que el ratio molar Ca/S obtenido por el modelo desarrollado se aproxima con bastante exactitud al valor esperado de 1,2:1, según la bibliografía analizada. Se ha descubierto también que este ratio molar desciende si la concentración a la entrada del contaminante es menor. De este modo, la cantidad de sólido necesario no aumenta linealmente con la concentración del contaminante. A rasgos generales, el modelo desarrollado parece ajustarse adecuadamente a los estudios analizados en la bibliografía.

Para la etapa secundaria se ha estudiado la eficacia de dos sorbentes distintos: ZnO y Zn₂TiO₄. Para ello se ha variado la temperatura del lecho y el caudal de sorbente. Los resultados de este estudio no son claros. La especificación de 0,5-1 ppm de H₂S a la entrada de la pila no se puede asegurar con ningún sorbente, si bien la baja conversión de ambos indica que una posible recirculación del caudal de sólidos al lecho puede beneficiar la eliminación de H₂S. Respecto a la influencia de la temperatura,

cuando esta aumenta la reacción química se ve beneficiada, pero por el contrario se pierde mayor cantidad de sorbente esto se debe a la atmósfera reductora del proceso, que reduce el sorbente hasta cinc elemental, que volatiliza con las altas temperaturas. El lecho de ZnO ofrece mejores rendimientos de depuración, pero se ve más afectado que el Zn_2TiO_4 por la pérdida de sorbente debido a la volatilización. Los resultados obtenidos con este modelo no se asemejan con exactitud a la bibliografía encontrada, por lo que no se asegura su fiabilidad.

6.3 Trabajos futuros

A la vista de los resultados obtenidos en este estudio, se hace necesario un análisis exhaustivo de las condiciones de operación de los lechos con los sorbentes analizados en un planta piloto, para poder validar el modelo desarrollado. Además, se debe profundizar en la investigación y el desarrollo de sorbentes que mejoren la depuración de los contaminantes presentes en el gas, para poder garantizar su uso.

Las pilas de combustible no suponen una alternativa para la generación energética en la actualidad. Los altos costes de inversión así como la relativamente baja vida de los materiales hacen que su uso no sea viable. La tolerancia a ciertos contaminantes como el cloro y el azufre debe ser mejorada con el desarrollo de nuevos materiales que mejoren las condiciones de operación. Las perspectivas de futuro son positivas, ya que el rendimiento energético de las pilas es muy superior a las otras alternativas de mercado, así como la emisión de contaminantes en comparación es mucho menor. Para ello, es necesario incentivar el desarrollo de esta tecnología para que la generación energética a gran escala mediante las pilas de combustible sea una realidad en el futuro.

7 BIBLIOGRAFÍA

Abad Secades, A. (2003). *Eliminación de H₂S de gases de gasificación en reactores de lecho móvil a presión*. Doctor en Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Abbasian, J. and Rehmat, A. (1989). *H₂S removal from fuel gas during coal gasification*.

Abimbola Sofekun, O. (1996). *A kinetic study of the sulfidation-regeneration of zinc oxide sorbent*. Doctor of Philosophy. Iowa State University.

Adánez, J., García-Labiano, F., Palacios, J. (1999). Factors Affecting the H₂S Reaction with Noncalcined Limestones and Half-Calcined Dolomites. *Energy & Fuels*, 13(1), pp.146-153.

Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, I. and Gayán, P. (2005). H₂S retention with Ca-based sorbents in a pressurized fixed-bed reactor: application to moving-bed design. *Fuel*, 84(5), pp.533-542.

Akudo, C., Terigar, B. and Theegala, C. (2012). Lowering Gasifier Tars and Particulates Using Heated Dolomite Catalyst and a Particulate Filter. *Smart Grid and Renewable Energy*, 03(01), pp.56-61.

Álvarez-Rodríguez, R. and Clemente-Jul, C. (2008). Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification. *Fuel*, 87(17-18), pp.3513-3521.

APPA, Asociación de Productores de Energías renovables, (2011). *Inventario de plantas de biomasa, biogás y pellets*

Aravind, P., Woudstra, N., Ouweltjes, J., Andries, J., de Jong, W., Rietveld, G. and Spliethoff, H. (2004). *INTEGRATION OF SOLID OXIDE FUEL CELLS WITH BIOMASS GASIFIERS*.

Aravind P.V., Ouweltjes J.P., Woudstra N., Rietveld G. Impact of biomass derived contaminants on SOFCs with Ni/gadolinia-doped ceria anodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008, vol. 11, issue 2, p. B24-8.

Aravind, P., Giraldo, S. (2013). *Syngas/Gas Cleaning*.

Arena, U., Di Gregorio, F., Santonastasi, M. (2010). A techno-economic comparison between two design configurations for a small scale, biomass-to-energy gasification based system. *Chemical Engineering Journal*, 162(2), pp.580-590.

- Arena, U. and Di Gregorio, F. (2013). *Gasification of a municipal solid waste in a pilot scale bubbling fluidized bed reactor*.
- Arena, U. and Di Gregorio, F. (2014). Gasification of a solid recovered fuel in a pilot scale fluidized bed reactor. *Fuel*, 117, pp.528-536.
- Arena, U. and Di Gregorio, F. (2014). Corrigendum to ‘Gasification of a solid recovered fuel in a pilot scale fluidized bed reactor’ [Fuel 117 (2013) 528–536]. *Fuel*, 120, p.243.
- Arena, U., Di Gregorio, F., De Troia, G. and Saponaro, A. (2015). A techno-economic evaluation of a small-scale fluidized bed gasifier for solid recovered fuel. *Fuel Processing Technology*, 131, pp.69-77.
- Atimtay, A. T., Littlefield, S. L., “The use of zinc oxide sorbents to remove hydrogen sulfide from coal gases”, Department Of Chemical Engineering, Tulane University, New Orleans, LA 70118
- Babcock and Wilcox (1992), “Steam”, 40th ed. Chapter 16: Atmospheric Pressure Fluidized-Bed Boilers, Babcock and Wilcox, Barberton., OH.
- Bang-Møller, C. (2010). *Design And Optimization Of An Integrated Biomass Gasification And Solid Oxide Fuel Cell System*. Doctor Of Philosophy. Technical University Of Denmark.
- Beale, A., Gibson, E., O’Brien, M., Jacques, S., Cernik, R., Michiel, M., Cobden, P., Pirgon-Galin, Ö., Water, L., Watson, M. and Weckhuysen, B. (2014). Chemical imaging of the sulfur-induced deactivation of Cu/ZnO catalyst bodies. *Journal of Catalysis*, 314, pp.94-100.
- Bjoerkman, E. and Sjoestroem, K. (1991). Decomposition of ammonia over dolomite and related compounds. *Energy & Fuels*, 5(5), pp.753-760.
- Bosmans, A., Wasan, S. And Helsen, L. (2011). *Waste To Clean Syngas: Avoiding Tar Problems*.
- Cigolotti, V., McPhail, S. and Moreno, A. (2009). Nonconventional Fuels for High-Temperature Fuel Cells: Status and Issues. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 6(2), p.021311.
- Di Carlo, A., Borello, D. and Bocci, E. (2013). Process simulation of a hybrid SOFC/mGT and enriched air/steam fluidized bed gasifier power plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), pp.5857-5874.
- Dogru, M. (2007). *Intensive MSW-RDF gasification and syngas cleanup for green power generation*.
- Dou, B., Gao, J., Baek, S. and Sha, X. (2003). High-Temperature HCl Removal with Sorbents in a Fixed-Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 17(4), pp.874-878.
- Duo, W., Kirkby, N., Seville, J., Kiel, J., Bos, A. and Den Uil, H. (1996). Kinetics of HCl reactions with calcium and sodium sorbents for IGCC fuel gas cleaning. *Chemical Engineering Science*, 51(11), pp.2541-2546.
- ECN, Energy Research of the Netherlands, (2005). *Principle of OLGA tar removal system*.

- ECN, Energy research Centre of the Netherlands, (2006). ECN-E--06-032
- ECN, Energy Research of the Netherlands, (2006). *RDF-Gasification Part 1: Characterizing The Use Of Rdf As Fuel And Solving The Tar Problem By An In-Depth Laboratory Study*.
- ECN, Energy research Centre of the Netherlands, (2009). *Gas cleaning downstream biomass gasification*. Status Report.
- EN15359, (n.d.). "*Solid Recovered Fuels – SPECIFICATIONS AND CLASSES*".
- EPA, Environment Protection Authority, (2010). *Standard for the production and use of Refuse Derived Fuel*.
- European Commission – Directorate General Environment, (2003). *Refuse Derived Fuel, Current Practice And Perspectives (B4-3040/2000/306517/MAR/E3)*.
- European Commission, (2003). *European Fuel Cell and Hydrogen Projects (1999-2002)*.
- Fernández Homar, Á. (2013). *La incineración de los residuos sólidos urbanos*.
- Fuel Cell Handbook 6th ed. EG&G Technical Services, Inc. under contract of US Department of Energy (2002)
- Fuller, E. N., Schettler, P. D. and Giddings. J. C., "A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficient," *Ind. Enq. Chem.*, S8 (5), 18. 1966. 202
- GAIA, Global Alliance for Incinerator Alternatives, (2013). *Understanding Refuse Derived Fuel*.
- Gómez-Barea A., Leckner, B.. Gasification of biomass and waste. Chapter in Handbook of combustion, Vol. 4. Wiley-vch 2009
- Gómez Barea, A. (2015). *Biomass residues to heat and power for small and medium scale systems*.
- Gómez González, M. (2008). *Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización mediante algoritmos basados en nubes de partículas*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Hanaoka, T., Matsunaga, K., Miyazawa, T., Hirata, S. and Sakanishi, K. (2012). Hot and Dry Cleaning of Biomass-Gasified Gas Using Activated Carbons with Simultaneous Removal of Tar, Particles, and Sulfur Compounds. *Catalysts*, 2(4), pp.281-298.
- Hassan, K., Khammas, Z. and Rahman, A. (2008). Zinc Oxide Hydrogen Sulfide Removal Catalyst/ Preparation, Activity Test and Kinetic Study. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, Vol. 4(No. 3), pp.74-84.
- Hiltunen, I. (2014). *Thermal Gasification to Power and Fuels*.

Hirschwald, W., Noack, D., (1972), Thermogravimetrische Untersuchung der Reduktionskinetik von Zinkoxid mit Wasserstoff. *Zeit. Phys. Chemie Neue Folge* 77, 1-20.

Hu, Y., Watanabe, M., Aida, C. and Horio, M. (2006). Capture of H₂S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 61(6), pp.1854-1863.

Huiling, F., Yanxu, L., Chunhu, L., Hanxian, G. and Kechang, X. (2002). The apparent kinetics of H₂S removal by zinc oxide in the presence of hydrogen. *Fuel*, 81(1), pp.91-96.

IEA, Energy Technology Essentials, (2007). *Fuel Cells*.

Kawase, M., Mugikura, Y., Watanabe, T., Effects of NH₃ and NO_x on the performance of MCFCs, *J. Power Sources* vol. 104, pp. 265-271 (2002).

Keairns, D.L.; Newby, R.A.; O'Neill, E.P.; Archer, D.H. "High-temperature sulfur removal system development for the Westinghouse fluidized bed coal gasification process". *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Fuel Chem.*, 1976, 21(4), 91-113.

Klein, A. (2002). *Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes*. M.S. in Earth Resources Engineering. Columbia University.

Klein, A. and Themelis, N. (2003). *Energy Recovery from Municipal Solid Wastes by Gasification*. North American Waste to Energy Conference (NAWTEC 11)11 Proceedings, ASME International, Tampa FL, p. 241-252.

Koch, T. (TK Energy), communication at the conference Success & Visions for Bioenergy, Salzburg (AT), March 22-23, 2007

Kolb, G. (2008). *Fuel processing*. Weinheim: Wiley-VCH.

Kong, Y. and Davidson, H. (2010). *Dry Sorbent Injection Of Sodium Sorbents For SO₂, HCl And Mercury Mitigation*.

Larminie J., Dicks A. *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. ISBN 0-470-84857-X. 2003. p. 15,23,241, and 247.

Lew, S., Sarofim, A. and Flytzani-Stephanopoulos, M. (1992). Sulfidation of zinc titanate and zinc oxide solids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(8), pp.1890-1899.

Lew, S., Sarofim, A. and Flytzani-Stephanopoulos, M. (1992). Modeling of the sulfidation of zinc-titanium oxide sorbents with hydrogen sulfide. *AIChE Journal*, 38(8), pp.1161-1169.

Lew, S., Sarofim, A. and Flytzani-Stephanopoulos, M. (1992). The reduction of zinc titanate and zinc oxide solids. *Chemical Engineering Science*, 47(6), pp.1421-1431.

LIFE+, (2012). *Report on RDF/SRF gasification properties*. LIFE09 ENV/GR/000307.

- Liu, K., Song, C., Subramani, V. (2010). *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. Hoboken, N.J.: Wiley.
- Merkel, T., Gupta, R., Jain, S., Turk, B. and Cicero, D. (2003). *A Hybrid Gas Cleaning Process for Production of Ultraclean Syngas*.
- Nieminen, M. (2011). *Waste to Energy – Gasification of SRF*.
- Ollero de Castro, P., Gómez Barea, A. (2011). *Biomass Gasification & Biofuels 2nd Generation*.
- Quyn, D., Wu, H. and Li, C. (2002). Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples. *Fuel*, 81(2), pp.143-149.
- Rao, T. R., Kumar, R., "An Experimental Study of Oxidation of Zinc Sulfide Pellets", *Chemical Engineering Science*, Vol. 37, pp.
- Rexed, I. (2014). *Applications for Molten Carbonate Fuel Cells*. Doctoral Thesis. KTH Royal Institute of Technology.
- Rodríguez Muñoz, P. (2013). *Tecnología de Gasificación de Biomasa*.
- Rostrup-Nielsen J.R., Hansen J.B., Helveg S., Christiansen N., Jannasch A.-K. Sites for catalysis and electrochemistry in solid oxide fuel cell (SOFC) anode. *Appl Physics A*. 2006, vol. 85, issue 4, pp. 427-430.
- San Martín, J. (2009). *Análisis del comportamiento dinámico de una pila de combustible PMFC*.
- Shemwell, B., Leventis, Y. and Simons, G. (2001). Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents. *Chemosphere*, 42(5-7), pp.785-796.
- Siemens Group. Gas Turbines Technologies, (2004). *A SOFC pilot plant in Italy. Safety aspects*. The EOS Project.
- Siriwong, C. and Phanichphant, S. (2011). Flame-made single phase Zn₂TiO₄ nanoparticles. *Materials Letters*, 65(12), pp.2007-2009.
- Stoppiello, G. (2010). *Biomass Gasification - Process analysis and dimensioning aspects for downdraft units and gas cleaning lines*. Doctor Europaeus. Universidad de Bolonia.
- Sugiura, K., Takei, K., Tanimoto, K. and Miyazaki, Y. (2003). The carbon dioxide concentrator by using MCFC. *Journal of Power Sources*, 118(1-2), pp.218-227.
- Thomé-Kozmiensky, K. and Beckmann, M. (2013). *Dezentrale Energieversorgung*. Neuruppin: TK.
- Toonssen, R., Sollai, S., Aravind, P., Woudstra, N. and Verkooijen, A. (2011). Alternative system designs of biomass gasification SOFC/GT hybrid systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), pp.10414-10425.

- Towler, G. P.; Lynn, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 2800-2811
- Tremblay J.P., Gemmen R.S., Bayless D.J. The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: Investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration. *J Power Sources*. 2007, vol. 169, issue 2, pp. 347-354.
- Van Huynh, C. (2011). *Performance characterization of a pilot-scale oxygen enriched-air and steam blown gasification and combustion system*. Master of Science. Iowa State University.
- Verdone, N. and De Filippis, P. (2004). Thermodynamic behaviour of sodium and calcium based sorbents in the emission control of waste incinerators. *Chemosphere*, 54(7), pp.975-985.
- Wang, W., Ye, Z. and Bjerle, I. (1996). The kinetics of the reaction of hydrogen chloride with fresh and spent Ca-based desulfurization sorbents. *Fuel*, 75(2), pp.207-212.
- Weinell, C., Jensen, P., Dam-Johansen, K. and Livbjerg, H. (1992). Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(1), pp.164-171
- Westmoreland, P. R., Harrison, D. P., "Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases", *Environmental Science and Technology*, Vol. 10, No. 7, pp. 659-661 (1976).
- Westmoreland, P. R., J. B. Gibson, D. P. Harrison, "Comparative Kinetics of High-Temperature Between H₂S and Selected Metal Oxides", *Environmental Science and Technology*, p p. 488-491(1977).
- Williams, R. (2013). *Gasification of Biomass and Solid Waste*.
- Wongchanapai, S., Iwai, H., Saito, M. and Yoshida, H. (2012). Performance evaluation of an integrated small-scale SOFC-biomass gasification power generation system. *Journal of Power Sources*, 216, pp.314-322.
- World Chlorine Council, (2011). *Chlorine Safety Scrubbing Systems*.
- Wrap, Waste & Resources Action Programme, (2012). *A Classification Scheme To Define The Quality Of Waste Derived Fuels*.
- Wrap, Waste & Resources Action Programme, (2012). *EfW Development Guidance*.
- Yoon, H.; Wei, J.; Denn, M. M. *AIChE J.* 1978, 24 (5), 885-903.

En este apartado se presentan los códigos utilizados en el programa EES para la realización de los cálculos y las simulaciones en este trabajo.

8.1 Modelos desarrollados

"EQUILIBRIO REACCIÓN [4.1]"

$$K_1=(y_{CO2}y_{H2})/(y_{CO}y_{H2O})$$

$$y_{CO}=0,1273*(1-y_{H2O})$$
$$y_{CO2}=0,1404*(1-y_{H2O})$$
$$y_{H2}=0,0708*(1-y_{H2O})$$

$$K_1=0,0265*\exp(7860/(R*T))$$

$$T=822+273$$
$$R=8,314/4,184$$

"EQUILIBRIO REACCIÓN [2.2]"

$$K_2=(y_{COS}y_{H2O})/(y_{CO2}y_{H2S})$$

$$K_2=0,4347*\exp(-2917/T)$$

"EQUILIBRIO REACCIÓN [4.3]"

$$K_3=y_{H2O}/y_{H2S}$$

$$K_3=1,127*\exp(7262/T)$$

"LECHO MÓVIL DE DOLOMITA"

$$R=0,004 \text{ "supuesto } 0,004 \text{ m"}$$
$$m_s_0=20/3600 \text{ "supuesto } 20 \text{ kg/h"}$$
$$\epsilon=0,4$$
$$L=1,5$$
$$T=822+273$$
$$p=1$$
$$\rho_{dolomita}=2950 \text{ "kg/m}^3\text{"}$$
$$R_g=8,314/4,184 \text{ "Cal/mol K"}$$
$$D_e=k_d/(2*R) \text{ "m/s"}$$
$$k_d=(2,6*10^{(-6)}*T^{(1,75)}/p)/10^4 \text{ "correlación de Fuller"}$$

$$K_s = k_{s_0} \exp(-E_a / (R_g T))$$

$$k_{s_0} = 66,44 \cdot 10^{(-2)} \text{ "m/s"}$$

$$E_a = 7700 \text{ "Cal/mol"}$$

$$Q_{Ng_0} = 2,04 \cdot 2000 / 4 \text{ "Nm}^3/\text{h syngas, por cada una de las 4 líneas" "suponemos 2 t/h SRF, 3 MWe"}$$

$$Q_{g_0} = Q_{Ng_0} \cdot (T / 273) \text{ "m}^3/\text{h syngas"}$$

$$u_g = u_{g_0} \text{ "consideramos constante"}$$

$$u_{g_0} = (Q_{g_0} / 3600) / A_t$$

$$A_t = \pi \cdot D_t^2 / 4$$

$$A_t = 1$$

$$C_{H2S_0} = 2000 \text{ "suponemos 2000 ppm de H2S" "ppm = cm}^3/\text{m}^3"$$

$$C_A = (C_{H2S} \cdot 10^{(-6)}) / (0,082 \cdot T) \text{ "kmol/m}^3"$$

{Partícula}

$$dx/dz = ((3 \cdot C_A) / (R \cdot C_{B_0})) / ((R_c + R_r) \cdot u_s)$$

$$R_c = (R \cdot (1 - ((1-x)^{(1/3)}))) / (D_e \cdot ((1-x)^{(1/3)}))$$

$$R_r = (1-x)^{(-2/3)} / K_s$$

{Velocidad}

$$u_s = m_{s_0} / (A_t \cdot \rho_{dolomita} \cdot (1 - \epsilon))$$

{Concentración de B}

$$F_{B_0} = 0,285 \cdot (56/40) \cdot m_{s_0} / 56 \text{ "kmol/s"}$$

$$C_{B_0} = 0,285 \cdot (56/40) \cdot \rho_{dolomita} / 56 \text{ "kmol/m}^3"$$

{Concentración de A}

$$C_{A_0} = (C_{H2S_0} \cdot 10^{(-6)}) / (0,082 \cdot T) \text{ "kmol/m}^3"$$

$$C_A = ((u_{g_0} \cdot C_{A_0}) - (F_{B_0} \cdot (x) / A_t)) / u_g$$

{Integral}

$$x = x_0 + \text{Integral}(dx/dz; z; z_0; z_f)$$

$$z_0 = 0$$

$$z_f = L$$

$$x_0 = 0$$

\$Integraltable z;x;C_A;C_H2S

"LECHO MÓVIL DE ZnO"

$R=1,6 \cdot 10^{-7}$ "m"
 $m_{s_0}=2/3600$ "suponemos 2 kg/h"
 $R_g=8,314/4,184$ "(Cal/mol*K)"
 $\epsilon=0,59$
 $L=1$
 $T=400+273$
 $p=1$
 $\rho_{ZnO}=5610$ "kg/m³"

$D_e=2,7 \cdot 10^{-10}/10^4$ "m²/s"

$K_s=k_{s_0} \cdot \exp(-E_a/(R_g \cdot T))$
 $k_{s_0}=1,31 \cdot 10^{-2}$
 $E_a=10310$

$Q_{Ng_0}=2,04 \cdot 2000/3$ "Nm³/h syngas, por cada una de las 3 líneas"
 "suponemos 2 t/h SRF, 3 MWe"
 $Q_{g_0}=Q_{Ng_0} \cdot (T/273)$ "m³/h syngas"

$u_g=u_{g_0}$ "consideramos constante"
 $u_{g_0}=(Q_{g_0}/3600)/A_t$
 $A_t=\pi \cdot D_t^2/4$
 $A_t=0,9$

$C_{H_2S_0}=100$ "suponemos ppm de H₂S"
 "ppm =cm³/m³"
 $C_A=(C_{H_2S_0} \cdot 10^{-6})/(0,082 \cdot T)$ "kmol/m³"

{Partícula}

$dxdz=((3 \cdot C_A)/(R \cdot C_{B_0}))/((R_c+R_r) \cdot u_s)$
 $R_c=(R \cdot (1-((1-x)^{1/3}))) / (D_e \cdot ((1-x)^{1/3}))$
 $R_r=(1-x)^{-2/3} / K_s$

{Velocidad}

$u_s=m_{s_0}/(A_t \cdot \rho_{ZnO} \cdot (1-\epsilon))$

{Concentración de B}

$F_{B_0}=m_{s_0}/81,41$ "kmol/s"
 $C_{B_0}=68,9$ "kmol/m³"

{Concentración de A}

$C_{A_0}=(C_{H_2S_0} \cdot 10^{-6})/(0,082 \cdot T)$ "kmol/m³"
 $C_A=((u_{g_0} \cdot C_{A_0}) - (F_{B_0} \cdot x)/A_t)/u_g$

{Integral}

$x = x_0 + \int_{z_0}^{z_f} dx dz$
 $z_0 = 0$
 $z_f = L$
 $x_0 = 0$

$\int dx dz; z; x; C_A; C_{H_2S}$

"LECHO MÓVIL DE Zn_2TiO_4 "

$R = 5 \cdot 10^{-8}$ "m"
 $m_{s_0} = 10/3600$ "suponemos 10 kg/h"
 $R_g = 8,314/4,184$ "(Cal/mol*K)"
 $\epsilon = 0,42$
 $L = 0,5$
 $T = 400 + 273$
 $p = 1$
 $\rho_{ZnO} = 5280$ "kg/m³"

$D_e = 1,8 \cdot 10^{-10} / 10^4$ "m²/s"

$K_s = k_{s_0} \cdot \exp(-E_a / (R_g \cdot T))$
 $k_{s_0} = 0,4 \cdot 10^{-2}$
 $E_a = 9300$

$Q_{Ng_0} = 2,04 \cdot 2000/3$ "Nm³/h syngas, por cada una de las 3 líneas"
 "suponemos 2 t/h SRF, 3 MWe"
 $Q_{g_0} = Q_{Ng_0} \cdot (T/273)$ "m³/h syngas"

$u_g = u_{g_0}$ "consideramos constante"
 $u_{g_0} = (Q_{g_0} / 3600) / A_t$
 $A_t = \pi \cdot D_t^2 / 4$
 $A_t = 0,9$

$C_{H_2S_0} = 100$ "suponemos ppm de H₂S"
 "ppm = cm³/m³"
 $C_A = (C_{H_2S} \cdot 10^{-6}) / (0,082 \cdot T)$ "kmol/m³"

{Partícula}

$dx dz = ((3 \cdot 0,5 \cdot C_A) / (R \cdot C_{B_0})) / ((R_c + R_r) \cdot u_s)$
 $R_c = (R \cdot (1 - ((1-x)^{1/3}))) / (D_e \cdot ((1-x)^{1/3}))$
 $R_r = (1-x)^{-2/3} / K_s$

{Velocidad}

$u_s = m_{s_0} / (A_t \cdot \rho_{ZnO} \cdot (1 - \epsilon))$

{Concentración de B}

$F_{B_0} = m_{s_0} / 242,62$ "kmol/s"
 $C_{B_0} = 21,8$ "kmol/m³"

{Concentración de A}

$$C_{A_0} = (C_{H_2S_0} \cdot 10^{-6}) / (0,082 \cdot T) \text{ "kmol/m}^3\text{"}$$

$$C_A = ((u_{g_0} \cdot C_{A_0}) - (F_{B_0}(x) / A_t)) / u_g$$

{Integral}

$$x = x_0 + \text{Integral}(dx/dz; z; z_0; z_f)$$

$$z_0 = 0$$

$$z_f = L$$

$$x_0 = 0$$

\$Integraltable z;x;C_A;C_{H_2S}

