



TESIS DOCTORAL

Efecto de la presión en la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica sobre catalizadores basados en zeolitas ZSM-5

Autor:

Francisco Artillo Espinosa

Directores:

David P. Serrano Granados

Patricia Pizarro de Oro

**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental,
Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales**

Escuela Internacional de Doctorado

2023

D. DAVID P. SERRANO GRANADOS, Catedrático de Universidad en el área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos, y Director y Jefe de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía,

Y

Dña. PATRICIA PIZARRO DE ORO, Profesora Titular del área de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos, e Investigadora Senior Asociada en la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado: “***Efecto de la presión en la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica sobre catalizadores basados en zeolitas ZSM-5***” constituye la memoria que presenta el ingeniero químico **D. Francisco Artillo Espinosa** para aspirar al grado de *Doctor en Ingeniería Química* por la Universidad Rey Juan Carlos, y que ha sido realizado en los laboratorios de la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente documento en Móstoles, a 15 de Junio de 2023.

Fdo.: D. David P. Serrano Granados

Fdo.: Dña. Patricia Pizarro de Oro

“Eres tú, con tu forma de hablarte cuando te caes el que determina si te has caído en un bache o en una tumba”

William James

Agradecimientos

La realización de la presente Tesis Doctoral es la culminación de un camino largo y tortuoso, lleno de retos y dificultades, pero ha traído consigo un enorme crecimiento, tanto profesional como personal. También me ha dado la oportunidad de conocer a un montón de personas sin las cuales no hubiese sido posible llegar hasta aquí.

En primer lugar, quiero dar las gracias a todos los compañeros con los que he tenido la fortuna de coincidir en la Unidad de Procesos Termoquímicos de IMDEA Energía. Gracias a los técnicos de laboratorio, Laura, Amir, Ari y Álvaro, que habéis tenido una paciencia enorme con mis decenas de muestras, especialmente en los meses en los que hubo más carga de trabajo, y siempre con una sonrisa. Todo el agradecimiento hacia vosotros se queda corto. A Santi, Sastre y Sergio, que me acogieron como a uno más desde el primer día en IMDEA, por todas las risas y los momentazos vividos de puertas para afuera. También quiero agradecer a Aitor, Mauri, Lidia, Fran, Adri, Carlos, María, Marieta, Ainhoa, Dani, Carlos F, Gema, Nacho, Raúl, Elena, Mara, Adriana, Javi e Inés, que sois unos cachondos y hacéis que dé gusto venir a trabajar, incluso los lunes. Siento un enorme agradecimiento por Paola, de la Escuela de Mentoring, por lo bien que lo he pasado contigo en nuestras sesiones, por la persona que eres y por la repercusión que ha tenido mi experiencia contigo en mi trayectoria profesional. De Jenny todo lo que diga es poco. Una persona de 10 con la que me empecé a llevar increíble desde el primer día, gracias por toda tu ayuda (que ha sido muchísima) y por el buen rollo que creas en la unidad. A Héctor, que todavía se le echa de menos aquí en IMDEA, que por él salíamos a risa diaria, gracias por ser como eres, por tu altruismo, compañerismo, tus enseñanzas y consejos. Esta tesis no hubiera sido posible sin ti. No me da el presupuesto para invitarte a suficientes cañas para compensar todo lo que has hecho por mí. A Julio, que es una de las personas por las que merece la pena hacer una Tesis Doctoral, porque tener la oportunidad de conocerte ha sido un privilegio. He ganado un hermano contigo, gracias por estar ahí en los momentos duros que tú ya sabes, y por todo lo que hemos disfrutado juntos en los buenos momentos. Carmen y Eva se merecen un capítulo aparte. Vosotras sois con lo que uno se queda cuando echa la vista atrás para recordar esta etapa de su vida, porque hemos sacado de aquí una amistad que estoy convencido de que va a durar siempre, estemos donde estemos. Gracias por los momentos únicos, los viajes, las charlitas profundas, y por ser tan geniales. Os quiero lo más grande, ya lo sabéis.

Tampoco me quiero olvidar de toda la gente con la que he tenido la suerte de coincidir en PID Eng&Tech. Gracias a Luismi, Adri, Luis, Mario, Pablo, Sonia, Carlos, Javi, Xavi,

Garchi, David, Vanesa, Moratalla, Jesús, Patxi, Víctor, Esteban, Rafa, Toreto, Andrés, Óscar, Lola, Vanesa, Borja, Guille, Mónica, Nacho, Silvia, Carmen... no me quiero dejar a nadie. Gracias a Unai por todo lo que aprendí en el tiempo que coincidí contigo. Aún echo de menos las interminables risas en los desayunos con el núcleo duro que formamos Antuan el verbenas, Santi El Niño, Ernesto el Canallita, Larry y yo. Os veo en la celebración de esta Tesis Doctoral.

Gracias Juan Miguel por tus enseñanzas, y por hacerme ver que “no hay que preocuparse, hay que ocuparse”. No hay palabras suficientes para agradecer como es debido a mis directores de Tesis, Patricia y David. Gracias a Patricia por tu confianza, tu apoyo y tus consejos, y por contribuir tanto a crear un ambiente de trabajo inmejorable en la unidad. Gracias a David, por haber hecho posible esta Tesis Doctoral, por toda tu inestimable ayuda, por tu trato personal y por todo lo que has hecho por mí. No te sorprendas si un día te llega misteriosamente un jamón a casa. No podría haber tenido mejores directores de tesis.

Por último, y más importante, quiero dar las gracias a mi familia, que son los que más están ahí en los momentos duros, y también los que más se alegran de mis éxitos. Ellos son los que me permitieron sacar fuerzas de flaqueza cuando no había de dónde sacarlas. A mi tito Adolfo, que espero que esté viéndome desde ahí arriba. Tú me has enseñado que la familia no es sólo un vínculo de sangre. Gracias por cuidarme como a un sobrino todo este tiempo. Gracias a mi padre Curro y a mi madre M^a Carmen, por hacer de mí el hombre que soy hoy en día, por vuestra fortaleza, paciencia y apoyo incondicional. A mi abuela Carmen, que a sus 92 años está hecha una leona, gracias por velar por mí. Me siento muy afortunado de teneros, y espero llenaros de orgullo con esta Tesis Doctoral, que va especialmente dedicada a vosotros.

TRABAJOS CIENTÍFICOS DESARROLLADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Artículos publicados en revistas científicas:

- **F. Artillo**, J. Cueto, H. Hernando, P. Pizarro, D.P. Serrano, Moderate pressure boosts the aromatization activity of HZSM-5 zeolite during catalytic pyrolysis of lignocellulosic materials, *Industrial Crops & Products*. 194. (2023) 116313. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116313>.

Artículos enviados a revistas científicas:

- **F. Artillo**, Y. Zhang, M. Alonso-Doncel, M. Mazur, P. Pizarro, K. Kalíková, J. Cejka, D.P. Serrano, Performance of Nanosponge and Nanosheet Al/Ga-MFI in Catalytic Pyrolysis of Biomass and Plastics: Synergy Between Accessibility and Acidity, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*.

Contribuciones a congresos:

- **F. Artillo**, H. Hernando, P. Pizarro, D.P. Serrano, Boosting the deoxygenation and aromatization activity of ZSM-5 zeolite via pressurized catalytic pyrolysis, 20th International Zeolite Conference, 2022, Valencia (España). Oral.
- **F. Artillo**, M. Alonso-Doncel, Y. Zhang, M. Mazur, P. Pizarro, J. Cejka, D.P. Serrano, Exploring the performance of highly accessible Al- and Ga- ZSM-5 zeolites in LDPE and lignocellulose catalytic pyrolysis, 8th International Workshop of Layered & Nanostructured Materials, 2022, Toledo (España). Flash y póster.
- **F. Artillo**, J. Cueto, H. Hernando, P. Pizarro, D.P. Serrano, Enhancing the production of hydrocarbons through pressurized catalytic pyrolysis of biomass, School of Catalysis, 2022, Praga (República Checa). Oral.
- **F. Artillo**, P. Pizarro, D.P. Serrano, Pressurized catalytic pyrolysis of lignocellulose as a way to obtain highly enriched aromatic bio-oils, SECAT, 2021, Valencia (España). Póster.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I. RESUMEN.....	1
II. INTRODUCCIÓN.....	13
II.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL	15
II.2 ENERGÍA DE LA BIOMASA. DEFINICIÓN, COMPOSICIÓN Y RUTAS DE CONVERSIÓN	18
II.3 TRANSFORMACIONES TERMOQUÍMICAS DE LA BIOMASA: PIRÓLISIS	24
II.3.1 Principales tipos de pirólisis.....	27
II.3.2 Tipos de reactores de pirólisis	29
II.4 MEJORA DE LAS PROPIEDADES DEL BIO-OIL.....	35
II.4.1 Propiedades fisicoquímicas del bio-oil	35
II.4.2 Métodos de mejora de las propiedades del bio-oil	38
II.4.3 Pirólisis catalítica	40
II.4.4 Catalizadores en procesos de pirólisis catalítica de biomasa.....	41
II.5 PIRÓLISIS TÉRMICA Y CATALÍTICA DE BIOMASA A PRESIÓN	48
III. OBJETIVOS	51
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	55
IV.1 CATALIZADORES Y PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS	57
IV.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS	58
IV.2.1 Impregnación húmeda de óxidos metálicos	58
IV.2.2 Incorporación de K mediante intercambio iónico.....	59
IV.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS.....	60
IV.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	60
IV.3.2 Fisisorción de gases.....	62
IV.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	64
IV.3.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier empleando piridina como molécula sonda (Pir-FTIR).....	65

IV.3.5	Desorción de CO ₂ a Temperatura Programada (TPD-CO ₂)	67
IV.4	ENSAYOS DE PIRÓLISIS A PRESIÓN	68
IV.4.1	Instalación experimental	69
IV.4.2	Análisis de productos	71
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
V.1	EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS TÉRMICA DE BIOMASA DE ROBLE	81
V.1.1	Caracterización de la biomasa de roble	82
V.1.2	Rendimientos globales de pirólisis	85
V.1.3	Selectividades de desoxigenación	89
V.1.4	Análisis elemental e inmediato: Char y bio-oil*	90
V.1.5	Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada	92
V.1.6	Conclusiones	98
V.2	EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE ROBLE SOBRE ZEOLITA ZSM-5 NANOCRISTALINA	101
V.2.1	Rendimientos de pirólisis	102
V.2.2	Selectividades de desoxigenación	106
V.2.3	Análisis elemental e inmediato del bio-oil*	108
V.2.4	Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*	109
V.2.5	Diagrama de Van Krevelen	110
V.2.6	Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada	112
V.2.7	Conclusiones	119
V.3	EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE ROBLE SOBRE ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON Zr, Ti Y Sn	121
V.3.1	Caracterización de catalizadores zeolíticos modificados	121
V.3.2	Rendimientos globales de pirólisis	125
V.3.3	Análisis elemental del bio-oil*	128

V.3.4	Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*	129
V.3.5	Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada	130
V.3.6	Conclusiones	136
V.4	EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE ROBLE SOBRE ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON Mg, Ca Y K	137
V.4.1	Caracterización de los catalizadores zeolíticos modificados	138
V.4.2	Rendimientos globales de pirólisis	141
V.4.3	Análisis elemental del bio-oil*	145
V.4.4	Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*	145
V.4.5	Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada	147
V.4.6	Conclusiones	152
V.5	PIRÓLISIS CATALÍTICA A PRESIÓN: EFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA INCORPORACIÓN DE Ga EN LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA MFI	155
V.5.1	Caracterización de los catalizadores	156
V.5.2	Rendimientos globales de pirólisis	157
V.5.3	Análisis elemental del bio-oil	159
V.5.4	Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*	160
V.5.5	Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada	161
V.5.6	Conclusiones	167
V.6	EFFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE LOS BIOPOLÍMEROS CONSTITUYENTES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA ..	169
V.6.1	Caracterización de los biopolímeros	169
V.6.2	Rendimientos de pirólisis	172
V.6.3	Selectividades de desoxigenación	178
V.6.4	Análisis elemental e inmediato: Bio-oil*	179
V.6.5	Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*	181

V.6.6	Diagrama de Van Krevelen	182
V.6.7	Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada.....	183
V.6.8	Conclusiones	193
VI.	CONCLUSIONES GENERALES	195
VII.	BIBLIOGRAFÍA	199
VIII.	ÍNDICE DE TABLAS	221
IX.	ÍNDICE DE FIGURAS	227

I. RESUMEN

Dada la situación energética global que atraviesa el planeta, las fuentes de energía renovables están cobrando un gran protagonismo en los últimos años, por su potencial para disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera y proveer de energía a la sociedad sin verse comprometida su disponibilidad en el tiempo. La Unión Europea ha establecido en los últimos años diversas imposiciones a los países miembros para implantar en su modelo energético tecnologías basadas en la explotación de fuentes renovables, siendo algunas de las más destacadas la energía solar fotovoltaica y la eólica. De acuerdo con las normativas establecidas por la Unión Europea, cada uno de los países miembros debe alcanzar una cuota de energías renovables del 32 % con respecto al consumo total en 2030.

En lo que respecta al abastecimiento energético en el sector del transporte, la energía de la biomasa se considera una alternativa con un gran potencial de futuro, debido a su elevada disponibilidad y bajo coste. Una de las alternativas más prometedoras para la producción de biocombustibles a partir de biomasa es la pirólisis. Este proceso consiste en la degradación térmica de materia orgánica en una atmósfera libre de oxígeno a temperaturas moderadas (400 – 600 °C). Mediante la pirólisis se obtienen 3 productos principales: residuo carbonoso (char), gases y líquido (comúnmente denominado bio-oil). Este último, no sólo es de gran interés en la formulación de biocombustibles con unas propiedades similares a las de los fósiles, sino que también puede contribuir a la producción de compuestos químicos de valor comercial. Algunos ejemplos de estos productos son los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno, que tienen múltiples aplicaciones como la fabricación de disolventes, materia prima química en la producción de plásticos, explosivos, detergentes, pesticidas, etc.

Una de las principales ventajas que presenta la pirólisis es la flexibilidad de materias primas que se pueden procesar: biomasa de origen tanto forestal como agrícola, grasas animales y vegetales, residuos procedentes de la actividad antropogénica tales como plásticos y neumáticos, etc. Asimismo, la pirólisis tiene una gran versatilidad en cuanto a los diferentes productos de reacción, lo que le confiere un amplio abanico de aplicaciones tecnológicas e industriales. La influencia de numerosas variables de operación sobre este proceso, tales como la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula de biomasa y el tiempo de residencia de los vapores de pirólisis, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años.

El bio-oil obtenido directamente a partir de la pirólisis de biomasa presenta unas características que no resultan convenientes para su empleo como biocombustible: tiene un elevado contenido en oxígeno (> 40 % (p/p)), lo que disminuye su poder

calorífico, y con ello la energía que es capaz de liberar durante su combustión. Además, presenta una alta acidez y viscosidad, lo que supone un riesgo de corrosión y bloqueo de tuberías y equipos durante su manipulación, almacenamiento y transporte. Por lo tanto, el bio-oil requiere de tratamientos químicos posteriores para mejorar sus propiedades y ser transformado en un producto de características más aptas para su empleo, ya sea como combustible o materia prima química.

Uno de los tratamientos más estudiados recientemente para la mejora de las propiedades del bio-oil es la hidrodesoxigenación catalítica (HDO), basada en la eliminación de oxígeno en presencia de catalizador a elevadas presiones de hidrógeno (70 – 200 bar) y temperaturas moderadas (300 – 400 °C). Algunos de los catalizadores más empleados en HDO están basados en Co, Ni y Mo soportados en alúmina (Al_2O_3). A partir de este proceso se obtiene un aceite mejorado compuesto principalmente por hidrocarburos alifáticos y aromáticos y agua como subproducto. Los principales inconvenientes que presenta son el elevado consumo de hidrógeno y unos altos valores de presión, lo que supone un encarecimiento en los costes de proceso y de equipos.

Otra alternativa ampliamente estudiada para la mejora de las propiedades del bio-oil es la pirólisis catalítica. Este proceso se diferencia de la pirólisis convencional en la introducción de un catalizador en el sistema de reacción para realizar una conversión catalítica de los vapores. La pirólisis catalítica se puede ejecutar en dos modalidades diferentes: in-situ (la degradación térmica y la conversión catalítica de los vapores tiene lugar por contacto directo entre la materia prima y el catalizador) y ex-situ (la degradación térmica y el tratamiento catalítico ocurren en etapas consecutivas). Uno de los catalizadores más empleados en pirólisis catalítica de biomasa es la zeolita ZSM-5, debido a su alta porosidad, acidez y capacidad para eliminar oxígeno y producir hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, una de las mayores limitaciones de la pirólisis catalítica de biomasa es la formación de coque sobre la superficie del catalizador. La alta actividad y microporosidad de esta zeolita promueve reacciones de oligomerización en los vapores de pirólisis, dando lugar a compuestos de mayor peso molecular que no son capaces de difundir a través de su estructura. En consecuencia, dichos compuestos quedan atrapados en la superficie y en los poros del material, provocando bloqueos e inhibiendo su actividad catalítica.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los efectos de diversas variables de operación tales como la temperatura y la velocidad de calentamiento sobre la pirólisis han sido ampliamente reportados en la literatura científica. No obstante, la presión es una variable poco estudiada en este proceso, ya que suele llevarse a cabo a presión

atmosférica, y apenas se ha abordado en estudios de pirólisis catalítica. Por lo tanto, la influencia de este parámetro constituye un nicho de investigación dentro de la actualidad científica que, de ser abordado, puede suponer una contribución significativa al conocimiento existente en lo referente a la pirólisis de biomasa. Asimismo, la pirólisis a presión puede permitir el desarrollo de nuevas rutas de producción de compuestos químicos de interés, en el caso de que esta variable de operación ejerza un impacto positivo sobre la composición del bio-oil y los gases generados durante el proceso.

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en estudiar el efecto de un incremento moderado de la presión sobre la pirólisis térmica y catalítica de biomasa, empleando diferentes materias primas, catalizadores y relaciones másicas catalizador/biomasa (C/B). El trabajo desarrollado en la presente Tesis Doctoral se realizó en la Unidad de Procesos Termoquímicos del Instituto IMDEA Energía, dentro de la línea de investigación "Producción de combustibles avanzados a partir de biomasa y residuos orgánicos y de otros combustibles renovables alternativos". Asimismo, esta investigación se sitúa en el marco de la Convocatoria de Doctorados Industriales de 2017 (Ref. IND2017/AMB-7660) financiada por la Comunidad de Madrid.

Las biomásas empleadas fueron madera de roble, celulosa, xilano (como compuesto representativo de la hemicelulosa) y lignina, las cuales fueron caracterizadas mediante análisis elemental y termogravimétrico. Además de las técnicas de análisis mencionadas, los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS), cromatografía de gases (μ -GC) y determinación de contenido en agua mediante valoración Karl-Fischer. Todos los ensayos de pirólisis fueron realizados en un reactor de lecho fijo de flujo descendente. Por su parte, los catalizadores estudiados fueron una zeolita nanocristalina ZSM-5 comercial, modificaciones de ésta mediante la incorporación de Zr, Ti, Sn, Mg, Ca y K, y zeolitas MFI sintetizadas por el grupo de investigación del Departamento de Química Física y Macromolecular de la "Charles University" (Praga), con una conformación de nanolámina y nanoesponja, conteniendo cada una de ellas átomos de aluminio y de galio en su estructura. Las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores se determinaron mediante diferentes técnicas de caracterización, como difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier empleando piridina como molécula sonda (Pir-FTIR) y desorción programada a temperatura de CO_2 (TPD- CO_2).

A continuación, se resumen las principales actividades realizadas en la presente Tesis Doctoral, así como los resultados más relevantes y las conclusiones extraídas.

1. Efecto de la presión en la pirólisis térmica de biomasa de roble

En un primer estudio se determinó el efecto de la variación de la presión entre 1 y 10 bar sobre la pirólisis térmica de biomasa lignocelulósica. Debido al alto contenido en materia volátil y baja concentración de cenizas, se seleccionó madera de roble como alimento. Con el objetivo de conseguir la máxima generación de volátiles condensables durante la degradación térmica de la biomasa, se estableció una temperatura de 500 °C, mientras que la zona del reactor en la que circulan los vapores hasta el condensador se mantuvo a una temperatura de 450 °C para evitar condensaciones prematuras. Se empleó un caudal de N₂ de 200 Nml/min como gas inerte para evitar elevados tiempos de residencia de los volátiles en el interior del reactor.

Los resultados obtenidos en este apartado demostraron una clara influencia de la presión de operación sobre los productos de pirólisis. Se observó que un aumento moderado de presión incrementa la producción de char y de gases no condensables. La composición elemental del bio-oil* (bio-oil en base libre de agua) no sufrió variaciones significativas con la presión, a pesar de que su distribución de compuestos moleculares sí se vio alterada en forma de una notable conversión de compuestos oxigenados ligeros y azúcares.

La distribución de fracciones de pirólisis obtenida permitió deducir que parte de los oligómeros de mayor peso molecular presentes en los vapores de pirólisis sufre reacciones de condensación y polimerización ante un incremento de presión. Como consecuencia, se forman estructuras de mayor complejidad y punto de ebullición que quedan retenidas en el char. Por otro lado, en el caso de los compuestos más ligeros se produjeron reacciones adicionales de craqueo que provocaron una disminución en la producción de bio-oil* y una mayor formación de gases no condensables, principalmente CO y CO₂, con respecto a la pirólisis a presión atmosférica.

2. Efecto de la presión en la pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 nanocrystalina

Se llevaron a cabo ensayos de pirólisis catalítica de roble a 1 y 10 bar empleando como catalizador una zeolita comercial nanocrystalina ZSM-5 con una relación molar Si/Al de 42 a relaciones másicas C/B de 0,15 y 0,3. La zona del reactor de pirólisis correspondiente a la conversión catalítica de los volátiles se mantuvo a 450 °C.

Respecto a la distribución de fracciones de pirólisis obtenida a partir de estos ensayos, destaca la menor formación de coque a 10 bar conforme se aumentó la relación C/B,

así como una atenuación en la pérdida de rendimiento en bio-oil*. La composición de los gases no condensables también se vio afectada positivamente, ya que se produjo una mayor formación de CO₂ en detrimento de CO. Por su parte, el rendimiento de olefinas en la corriente de gas se vio notablemente atenuada en las condiciones más severas de reacción establecidas (esto es, 10 bar y relación C/B de 0,3). El contenido en oxígeno del bio-oil* también experimentó, a su vez, una alta reducción con la combinación de catalizador y presión moderada de operación. Estos resultados conllevaron una mayor eficiencia de desoxigenación del bio-oil*, ya que, en condiciones catalíticas, a 10 bar se produce una menor pérdida de rendimiento tanto másico como energético que a 1 bar, aumentando incluso el rendimiento energético al emplear una relación C/B de 0,3.

En lo referente a la composición molecular del bio-oil*, el incremento de presión en la pirólisis catalítica produjo un aumento drástico del contenido en hidrocarburos monoaromáticos, así como una conversión exhaustiva de la mayoría de compuestos oxigenados. Con respecto a la fracción no cuantificable por GC-MS del bio-oil*, ésta se vio disminuida a medida que se incrementó tanto la presión como la relación C/B.

El incremento de presión en la pirólisis catalítica a una relación C/B de 0,15 acentuó los procesos de craqueo y desoxigenación sobre los vapores de pirólisis, lo que dio lugar a una menor formación de coque y un mayor rendimiento a gases. No obstante, al emplear la relación C/B de 0,3 se dedujo que, además, tuvieron lugar reacciones de oligomerización para dar lugar a compuestos condensables que se incorporaron al bio-oil*, atenuándose de este modo la pérdida de rendimiento másico y mejorando la eficiencia de desoxigenación en el mismo. Este comportamiento indica que la presión favoreció los principales mecanismos de formación de compuestos aromáticos mediante un contacto más estrecho entre los volátiles y los centros activos de la zeolita ZSM-5.

3. Efecto de la presión en la pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 modificada con Zr, Ti y Sn

Se llevaron a cabo modificaciones en la acidez y en las propiedades texturales de la zeolita ZSM-5 para modular su actividad catalítica y tratar de atenuar las pérdidas de rendimiento en el bio-oil* observadas con la zeolita de partida. Dichas modificaciones se basaron en la impregnación húmeda de un 10 % (p/p) de 3 fases metálicas (ZrO₂, TiO₂ y SnO) sobre su superficie, incorporándole de esta manera centros ácidos de Lewis adicionales. Con estos catalizadores se llevaron a cabo ensayos de pirólisis catalítica de roble a 1 y 10 bar empleando una relación C/B de 0,15.

La caracterización de los materiales preparados permitió deducir que con la impregnación de las diferentes fases metálicas la superficie externa y el volumen de microporos no se vieron significativamente afectados. No obstante, la acidez de la zeolita sí se vio alterada, sufriendo un descenso en la concentración de centros ácidos de Brønsted. En los ensayos de pirólisis con los catalizadores modificados se observó una menor formación de coque a 10 bar. Asimismo, se produjo una mayor producción de hidrocarburos monoaromáticos en el bio-oil* obtenido a 10 bar a partir del ZrO_2 soportado sobre ZSM-5 que con las otras dos zeolitas modificadas. Por su parte, la incorporación de Ti y de Sn sobre la zeolita promovió la formación de ácido acético y un menor contenido en oxigenados aromáticos en el bio-oil*.

En términos generales, la eficiencia de desoxigenación del bio-oil* en términos másicos y energéticos es superior con la zeolita de partida que con los catalizadores modificados, los cuales no contribuyeron a la producción de un bio-oil* de alta calidad. Pese a que se atenúa la pérdida de rendimiento másico y energético del bio-oil* con la incorporación de estas fases metálicas, la actividad del catalizador también disminuye notablemente. La presencia de estos óxidos metálicos dio lugar a la inhibición de una gran parte de los centros ácidos de Brønsted, los cuales juegan un papel fundamental en la formación de hidrocarburos aromáticos. Entre los catalizadores modificados, se observó una mayor interacción entre el ZrO_2 soportado sobre la zeolita y los vapores de pirólisis, lo que provocó una mayor eliminación de oxígeno en el bio-oil*.

4. Efecto de la presión en la pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 modificada con Mg, Ca y K

En este capítulo se investigó la modificación de la zeolita ZSM-5 mediante la incorporación de fases metálicas (MgO, CaO y K) de carácter básico. Dichos catalizadores fueron empleados en ensayos de pirólisis catalítica de biomasa de roble a 1 y 10 bar empleando una relación C/B de 0,15.

La caracterización de los catalizadores modificados muestra que la superficie externa y el volumen de microporos se vieron reducidos considerablemente con la incorporación de Mg y de Ca, mientras que el K no afectó a las propiedades texturales de la zeolita. Asimismo, estos metales aportaron una considerable concentración de centros ácidos de Lewis adicional. Los catalizadores mostraron una actividad inferior a la de la zeolita de partida, si bien cabe destacar que en los ensayos de pirólisis dieron lugar a una menor producción de coque. Se observó un mayor grado de deshidratación y descarboxilación con el CaO soportado en la zeolita, aunque esto no se vio reflejado en

una desoxigenación significativa del bio-oil*. La incorporación de MgO favoreció la producción de ácidos carboxílicos, mientras que el K no generó una actividad catalítica significativa en la zeolita, dando lugar a una distribución de productos similar a la de un ensayo de pirólisis no catalítico.

La menor formación de coque se atribuyó a una reducción de la acidez global de los catalizadores con la incorporación de los metales considerados en el presente capítulo. Esta reducción de la acidez afectó especialmente a los centros de Brønsted, lo que atenuó notablemente el grado de desoxigenación y la capacidad aromatizante sobre el bio-oil*, tanto a 1 bar como a 10 bar.

5. Pirólisis catalítica a presión: Efecto de la morfología y de la incorporación de Ga en la estructura zeolítica MFI

En este capítulo se emplearon catalizadores sintetizados por el grupo de investigación del Departamento de Química Física y Macromolecular de la “Charles University” (Praga) en ensayos de pirólisis catalítica a presión. Estos catalizadores tienen una estructura zeolítica MFI y conformaciones de nanolámina y nanoesponja, cada una de las cuales fue preparada con la introducción de Al y de Ga en la red cristalina. Estas morfologías le confieren a la zeolita una mayor accesibilidad de sus centros activos. A su vez, con la incorporación de Ga en la red se pretende mejorar la conversión a compuestos aromáticos. La biomasa empleada y la relación C/B se mantuvieron idénticas a las del apartado anterior, llevándose a cabo los ensayos de pirólisis únicamente a la presión de 10 bar.

Los catalizadores sintetizados presentan una elevada superficie específica, principalmente debido a la contribución de los mesoporos. Aquellos con una conformación de nanolámina tienen una mayor proporción de Ga o de Al en la red zeolítica. Asimismo, las nanoláminas y nanoesponjas muestran una menor concentración de centros ácidos de Brønsted que la zeolita ZSM-5 de referencia, mientras que la de los centros de Lewis se vio incrementada por la introducción de Ga. Con respecto a la actividad de estos materiales en pirólisis catalítica, la nanoesponja de Ga dio lugar a una mayor producción de gases, dentro de los cuales se observó un mayor rendimiento a CO, CO₂, olefinas e hidrógeno que con el resto de los catalizadores. Esta nanoesponja permitió obtener un bio-oil* con un contenido en oxígeno incluso inferior (17,3 % (p/p)) al obtenido con la zeolita ZSM-5 comercial (24,4 % (p/p)). No obstante, el alto grado de desoxigenación alcanzado a partir de la nanoesponja fue acompañado de una considerable reducción en el rendimiento de bio-

oil*. La producción de hidrocarburos monoaromáticos también resultó notable a partir de la nanoesponja de Ga (7,4 % (p/p), aunque inferior a la obtenida con la zeolita comercial (13,2 % (p/p)). Pese a ello, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la alta capacidad de deshidrogenación y aromatización del Ga.

Las nanoesponjas mostraron mejores propiedades que las nanoláminas, y a su vez, los materiales sintetizados con Ga dieron resultados más positivos que los de aluminio en cuanto a la calidad del bio-oil* obtenido de la pirólisis de biomasa. Por consiguiente, la nanoesponja de Ga fue el catalizador de mayor actividad entre los materiales sintetizados, dando unos resultados prometedores que permiten desarrollar futuras líneas de investigación enfocadas a incrementar la producción de hidrocarburos aromáticos a partir de la pirólisis catalítica de biomasa.

6. Efecto de la presión en la pirólisis catalítica de los biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica

Con el objetivo de adquirir una visión más completa de las rutas de reacción involucradas en el tratamiento catalítico de los vapores primarios de pirólisis, se llevó a cabo la pirólisis catalítica de tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, empleando la zeolita ZSM-5 nanocristalina y estudiando el efecto de la presión (1 y 10 bar) a relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

La caracterización realizada a las biomásas permitió comprobar que la celulosa tiene la mayor proporción de materia volátil de los tres biopolímeros, seguida por la hemicelulosa y la lignina. Ésta última, a su vez, es la que presentó un menor contenido en oxígeno. Las tendencias obtenidas en las fracciones de pirólisis fueron similares a las de los ensayos realizados con biomasa de roble. Sin embargo, los rendimientos de dichas fracciones mostraron diferencias entre los polisacáridos (esto es, celulosa y hemicelulosa) y la lignina.

En los ensayos con celulosa y hemicelulosa se produjo una mayor producción de agua y gases no condensables. En la composición de estos gases se favoreció notablemente la formación de CO₂, así como una disminución en la formación de olefinas, al incrementar la carga de catalizador a 10 bar. En las condiciones de operación de 10 bar y relación C/B de 0,3 se alcanzó un bajo contenido en oxígeno en el bio-oil* a partir de celulosa y hemicelulosa (1,2 y 7,3 % (p/p), respectivamente). Esta elevada desoxigenación dio lugar a unas concentraciones de hidrocarburos monoaromáticos de en torno al 70 % (p/p) para ambos biopolímeros. Por su parte, los ensayos con lignina

dieron lugar a una mayor producción de char, mientras que el rendimiento a gases fue bastante inferior al de los otros dos biopolímeros.

La distribución de fracciones de pirólisis permite deducir que la celulosa y la hemicelulosa son los principales responsables de la formación de gases y agua a partir de la biomasa lignocelulósica. Asimismo, el incremento de presión provocó una mayor actividad catalítica de la zeolita ZSM-5, permitiendo una elevada desoxigenación y formación de compuestos aromáticos en el bio-oil*. La menor formación de olefinas gaseosas a 10 bar y relación C/B de 0,3 sugiere que tuvieron lugar mecanismos de oligomerización, ciclación y aromatización de las mismas, así como reacciones de Diels-Alder, para contribuir a la formación de hidrocarburos monoaromáticos. Por su parte, la alta producción de char a partir de la lignina es debido a la naturaleza aromática de sus compuestos constituyentes, que al despolimerizar generan compuestos más pesados que a partir de la celulosa y la hemicelulosa.

El trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral enfocado en incrementar la producción de hidrocarburos aromáticos en el bio-oil* procedente de la pirólisis de biomasa se justifica a partir de su valor comercial en la industria química para una gran variedad de sectores, así como su alto poder calorífico, lo que incrementa la densidad energética de este producto. La producción de bioaceites de alta calidad de cara a futuras aplicaciones como biocombustible y materia prima química está supeditada a una mejora en los rendimientos de pirólisis, para lo cual es necesario seguir investigando catalizadores y condiciones de reacción que favorezcan la selectividad a hidrocarburos monoaromáticos sin incrementar la formación de gases no condensables y coque.

II. INTRODUCCIÓN

II.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL

El constante aumento de la población y de la demanda energética mundial es uno de los problemas más acuciantes en la sociedad actual. El cambio demográfico que experimenta anualmente el planeta implicará, según estimaciones realizadas por la Agencia Internacional de la Energía (IEA), un incremento de la demanda mundial de energía primaria del 28 % en 2040 con respecto a 2015 [1]. Actualmente, el consumo de energía está basado en la explotación de combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural. La mayor parte del crecimiento en la demanda, así como las inversiones energéticas mundiales, tienen lugar en Asia, donde se encuentra aproximadamente el 50 % del incremento de la demanda de gas natural, el 80 % del petróleo y casi el 100 % en el caso del carbón [2]. Por otro lado, también se está experimentando un crecimiento de demanda basado en energías alternativas en este continente, concentrando el 60 % de la generación eléctrica eólica y solar fotovoltaica y aproximadamente el 100 % de las nuevas instalaciones nucleares [1,3]. La IEA estipula que el consumo de energía aumentará en un 16 % en los próximos 10 años en los países no pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), tal y como se representa en la *Figura II.1* [4,5].

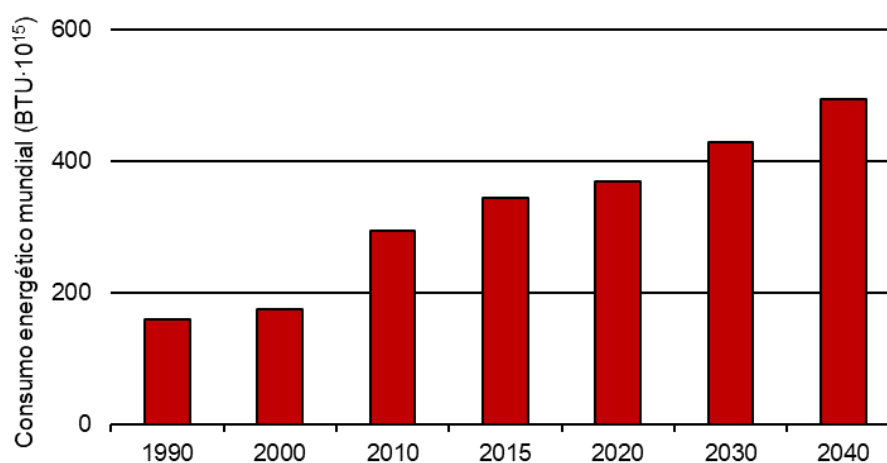


Figura II.1. Consumo total de energía (expresada en cuatrillones de BTU) comercializada en los países no pertenecientes a la OCDE, desde 1990 a 2040 (adaptada de [6]).

Considerando el ritmo de consumo actual, los pronósticos de abastecimiento de reservas de combustibles fósiles son poco alentadores: entre 40 y 50 años para el petróleo, entre 60 y 80 para el gas natural y alrededor de 200 años para el carbón. Asimismo, se estima que las reservas de uranio estarán disponibles durante un máximo de 50 años [7]. Los yacimientos de petróleo más accesibles empiezan a mostrar indicios de agotamiento, mientras que todavía existen importantes reservas y expectativas de

descubrir otras nuevas, si bien el coste de explotarlas se prevé considerable. A medida que la oferta no pueda cubrir la demanda, se presume que tendrá lugar una gran inestabilidad en el precio del petróleo [8].

La explotación de los combustibles fósiles no sólo conlleva un riesgo económico y de abastecimiento energético, sino también un gran impacto ambiental. El aprovechamiento de estos recursos produce una mayor concentración de CO₂ atmosférico, favorece el calentamiento global del planeta y, como consecuencia, se acelera el proceso de cambio climático. Estos fenómenos se ven, además, reforzados ante el incremento de la demanda energética actual. Asimismo, la combustión de estas materias libera otros contaminantes atmosféricos como el SO₂, NO_x y partículas que, no sólo afectan a la calidad del aire, sino que interactúan con los gases de la atmósfera y precipitan en forma de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Estos agentes forman la conocida "lluvia ácida", causando la acidificación del agua y daños en la vegetación, así como la contaminación del suelo y el deterioro de estructuras antropogénicas tales como edificios, vehículos, etc. Desde una perspectiva geopolítica, y dada la heterogénea distribución geográfica de los yacimientos de combustibles fósiles, la apropiación y explotación de los mismos genera a menudo conflictos internacionales y tensiones sociales.

En vistas del impacto social, económico, ambiental y político derivado de la explotación exhaustiva de los combustibles fósiles, y teniendo en cuenta la tendencia creciente del consumo energético a nivel global, resulta imperiosa la tarea de desarrollar diferentes alternativas de acceso energético para la sociedad. La UE está trabajando, especialmente en esta última década, en la implementación de tecnologías basadas en el empleo de energías renovables, de cara a lograr una sustitución paulatina de los combustibles fósiles en el marco energético europeo. En esta línea se elaboró la Directiva 2009/28/EC, por la cual se marcó el objetivo de alcanzar una cuota del 20 % del consumo energético total en la UE basado en energías renovables en el año 2020, así como incrementar en un 20 % la eficiencia energética [9]. De acuerdo con los reportes globales del marco energético en la Unión Europea en 2021, estos objetivos no fueron culminados con éxito [2].

En materia de emisiones de CO₂ a la atmósfera, también se han establecido unos objetivos muy concretos. En este sentido, la UE queda fuertemente condicionada por el Acuerdo de París de 2015, cuyo objetivo principal consiste en aminorar el ritmo actual de aumento de temperatura global en el planeta por debajo de 2 °C con respecto a los niveles existentes antes de la Revolución Industrial, reduciéndolo a 1,5 °C. A fin de

cumplir con este objetivo y de mejorar los niveles alcanzados en 2020, actualmente se está trabajando en un plan de actuación para cumplir con las imposiciones marcadas por la UE para 2030, las cuales se incluyen en la *Figura II.2*. Estas imposiciones consisten en alcanzar niveles de reducción en las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) de al menos un 40 % con respecto a los niveles de 1.990, cuotas de energías renovables del 32 % con respecto al consumo total, una mejora del 32,5 % en la eficiencia energética y al menos un 15 % de interconexión eléctrica entre los Estados miembro [10]. Asimismo, se aspira a alcanzar una reducción de estas emisiones de entre el 80 y el 95 % para 2050.

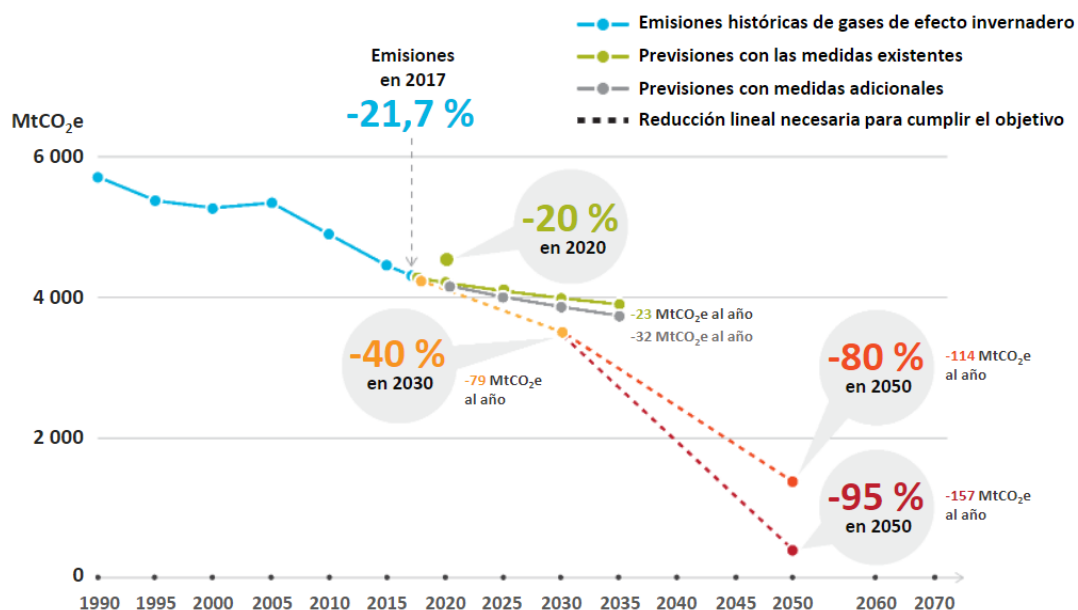


Figura II.2. Estimaciones de las emisiones de CO₂ pasadas y futuras (expresadas en megatoneladas equivalentes, Mt CO₂e) en comparación con los objetivos de reducción de las emisiones [11].

Con la ratificación del Acuerdo de París en 2017, España manifestó su compromiso en la implantación de un modelo energético y climático basado en las energías renovables. De acuerdo con lo representado en la *Figura II.3*, a finales de 2021 España alcanzó una cuota de generación eléctrica a partir de energías renovables del 46,7 %, cifras superiores en un 10 % a las obtenidas en 2020. El desarrollo experimentado por la energía solar fotovoltaica es responsable en gran parte de esta contribución, con un crecimiento en la potencia instalada del 28,8 %, e incorporando más de 3.300 MW al parque de generación nacional. Asimismo, el 25 % de la potencia instalada en 2021 es de generación eólica, viéndose aumentada en un 2,5 % con respecto a 2020. Otros sectores como la energía termoeléctrica y la hidráulica han experimentado también

importantes crecimientos de potencia instalada, siendo éstos del 23,3 y 15,1 %, respectivamente [12].

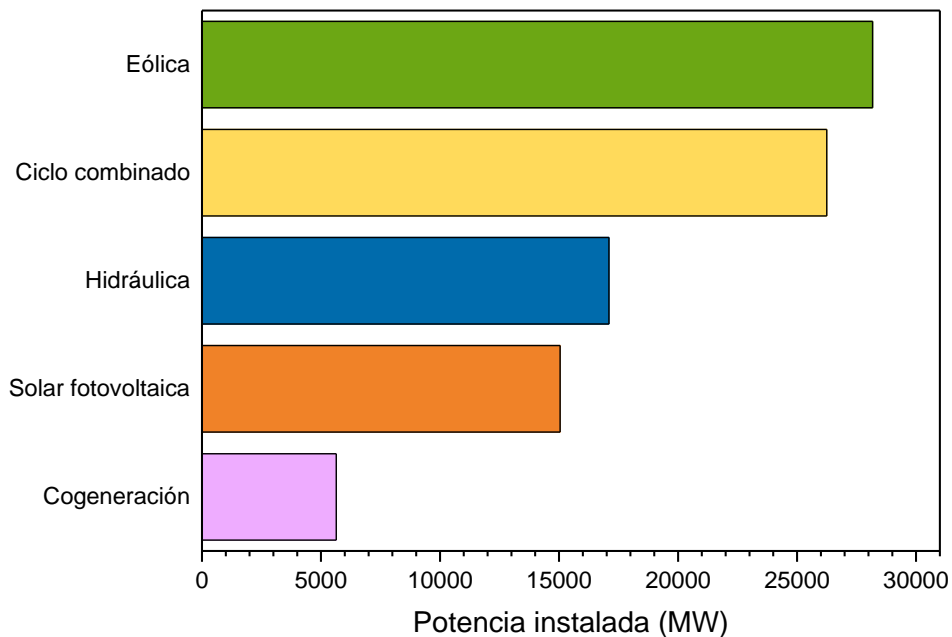


Figura II.3. Datos de la potencia instalada (expresada en MW) de energías renovables en España en 2021 (adaptado de [12]).

II.2 ENERGÍA DE LA BIOMASA. DEFINICIÓN, COMPOSICIÓN Y RUTAS DE CONVERSIÓN

Dentro del marco energético actual de la UE en materia de energías renovables, está cobrando un gran protagonismo el empleo de la biomasa. En la Directiva (UE) 2015/1513 del Parlamento Europeo y del Consejo, emitida el 9 de septiembre de 2015, se promueve el desarrollo de biorrefinerías integradas en Europa con el objetivo de otorgarle un empleo primordial a la biomasa de carácter residual para la producción de biocombustibles [13]. El concepto de biorrefinería puede entenderse, a grandes rasgos, como un sistema complejo de tratamiento y conversión de biomasa para la obtención de energía, combustibles y productos de alto valor añadido [14]. Un requisito primordial en una biorrefinería es tener la capacidad de procesar y aprovechar todo tipo de biomasa, de modo que su naturaleza, composición y propiedades físicas son parámetros a tener en cuenta para conseguir una adecuada conversión de la misma.

Se denomina biomasa a toda materia orgánica, ya sea de origen animal o vegetal, susceptible de un aprovechamiento energético [15,16]. Este recurso se encuentra en forma de una amplia variedad de fuentes, tanto en la naturaleza como en el entorno

antropogénico. En la *Figura II.4* se recoge una clasificación general de los distintos tipos de biomasa, atendiendo a su origen y diversidad biológica:

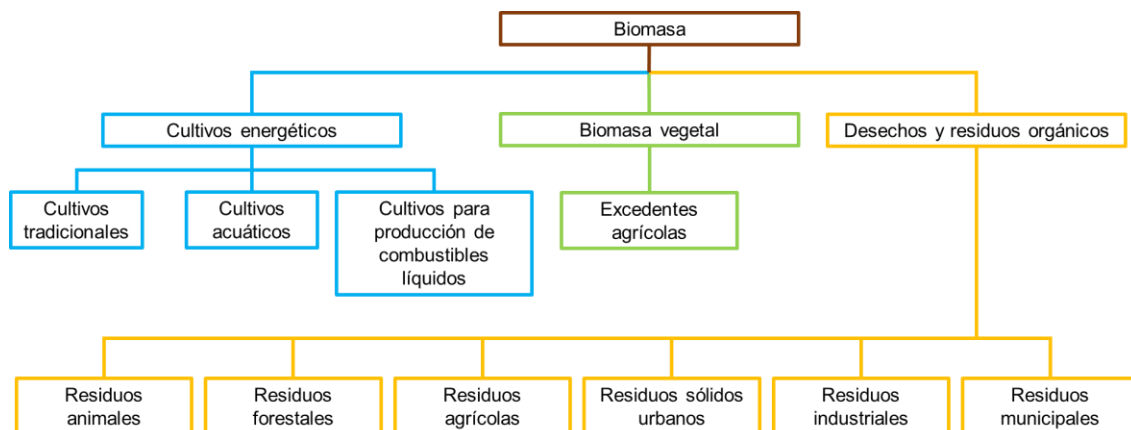


Figura II.4. Clasificación de los principales tipos de biomasa en función de su origen (adaptado de [17])

Las principales fuentes de generación de biomasa son las siguientes:

- **Cultivos energéticos**. Aquellos cultivos destinados específicamente a aplicaciones energéticas. En estos cultivos se encuentran plantaciones leñosas como sauce y álamo, herbáceas como miscanthus y jatropha, cultivos acuáticos (algas y jacinto de agua, entre otros) y cultivos para la producción de combustibles líquidos, entre los que se encuentran el girasol, soja, colza y palma, entre otros [18].
- **Excedentes agrícolas**. Aquella fracción de materia orgánica vegetal no utilizada en la alimentación animal.
- **Desechos y residuos orgánicos**. Proceden de la actividad antropogénica en sectores como la agricultura, ganadería y actividad industrial, forestal y urbana.

De esta manera, existen numerosas fuentes de abastecimiento de biomasa para su aprovechamiento energético. Su potencial energético procede del proceso de fotosíntesis de la materia de partida, mediante el cual se absorbe CO₂ atmosférico y agua para generar O₂ y materia orgánica. Por lo tanto, se considera que el aprovechamiento energético de la biomasa contribuye a reducir las emisiones netas de CO₂ de efecto invernadero.

El aprovechamiento energético de la biomasa presenta una serie de beneficios económicos, sociales y ambientales: implica el desarrollo económico de zonas rurales para optimizar el abastecimiento de cultivos energéticos y excedentes agrícolas; el

aprovechamiento de residuos forestales contribuye a la limpieza de los bosques, con la consecuente prevención de incendios, mejora en la preservación del entorno natural y generación de empleo. La disminución de las emisiones netas de CO₂ supone una contribución a la reducción del efecto invernadero y de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Sin embargo, la total sustitución de los combustibles fósiles por la biomasa en sectores como la industria y el transporte es un reto aún lejos de culminar, por lo que esta sustitución se debe realizar de forma progresiva, aumentando cada vez más la cuota energética de las energías renovables, entre las que se encuentra la biomasa. Existen diversas barreras que impiden una total implementación de la biomasa en el sector energético, tales como la disponibilidad de suministro, el cual depende de factores como la climatología o la fertilidad de los terrenos de cultivo, y la competencia en el mercado de otros sectores que encuentran utilidad en la biomasa. Además, la madurez tecnológica y la eficiencia actual en las instalaciones que llevan a cabo el aprovechamiento energético de este recurso renovable tienen un margen de mejora muy considerable. Esto implica que el precio de la energía obtenida a partir de la biomasa no garantice la rentabilidad de estas instalaciones [18].

Uno de los factores a tener en cuenta para realizar un máximo aprovechamiento energético de la biomasa es su composición. En base a este criterio, se distinguen diferentes tipos de biomasa, los cuales se incluyen en la *Figura II.5* [19]:

- **Biomasa amilácea**. Compuesta fundamentalmente por hidratos de carbono dispuestos en forma de polisacáridos como el almidón o la inulina. Ejemplos de este tipo de biomasa se encuentran en los granos de cereales, y tubérculos, entre otros [20].
- **Biomasa azucarada**. La composición mayoritaria son azúcares sencillos como la glucosa y la sacarosa. La remolacha y la caña de azúcar son ejemplos representativos de este grupo [21].
- **Biomasa oleaginosa**. Constituida por semillas y frutos que contienen principalmente lípidos y aceites vegetales, como es el caso de la colza, el girasol, la soja o la palma [22].
- **Biomasa lignocelulósica**. La biomasa lignocelulósica está constituida principalmente por tres componentes: celulosa (40 – 60 %), hemicelulosa (20 – 40 %) y lignina (10 – 25 %) [23,24]. Este tipo de biomasa es muy abundante debido a su presencia en excedentes y residuos agrícolas y forestales. A su vez, el

residuo de este recurso tiene un bajo coste, lo que resulta idóneo para su aprovechamiento energético.



Biomasa amilácea



Biomasa azucarada



Biomasa oleaginosa



Biomasa lignocelulósica

Figura II.5. Principales tipos de biomasa atendiendo a su composición.

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante del planeta. Se trata de un biopolímero compuesto por unidades de D-glucopiranosas conectadas entre sí mediante enlaces β -1,4, formando una macromolécula con un peso molecular promedio de 100.000 g/mol. La celulosa, cuya estructura se representa en la *Figura II.6*, constituye el compuesto principal en la pared celular de las células vegetales, así como la estructura de diversas fibras vegetales como es el caso del algodón (compuesto en un 90 % de celulosa).

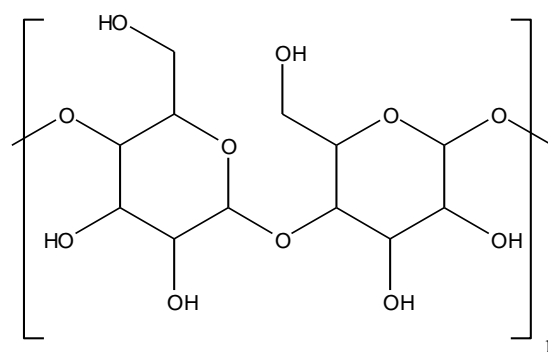


Figura II.6. Estructura molecular de la celulosa.

Por su parte, la hemicelulosa está compuesta por diversos polisacáridos, los cuales contienen principalmente unidades de pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, galactosa y manosa) y ácidos derivados de azúcares como el ácido metilglucurónico y el galacturónico. A diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es un polímero heterogéneo

de bajo peso molecular ($< 30.000 \text{ g/mol}$) [23]. La estructura molecular de este biopolímero está representada en la *Figura II.7*.

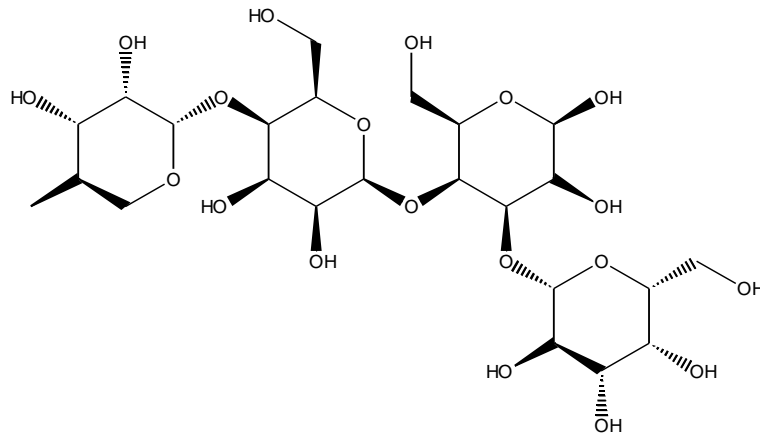


Figura II.7. Estructura molecular de la hemicelulosa.

La lignina es un biopolímero amorfo tridimensional generado, tal y como se muestra en la *Figura II.8*, a partir de la polimerización de ácidos y alcoholes fenilpropílicos (p-cumarílico, coniferílico y sinapílico) [25,26]. Es el residuo principal que se genera en la industria papelera, gran parte del cual se quema para recuperar una porción de la energía empleada en la producción de papel. Sólo una pequeña fracción (2 %) de esta lignina residual se destina a su comercialización, por lo que constituye un residuo con un alto potencial de aprovechamiento energético. La lignina encuentra aplicaciones como pesticidas, emulsificantes y en la producción de adhesivos y resinas, entre otros [27].

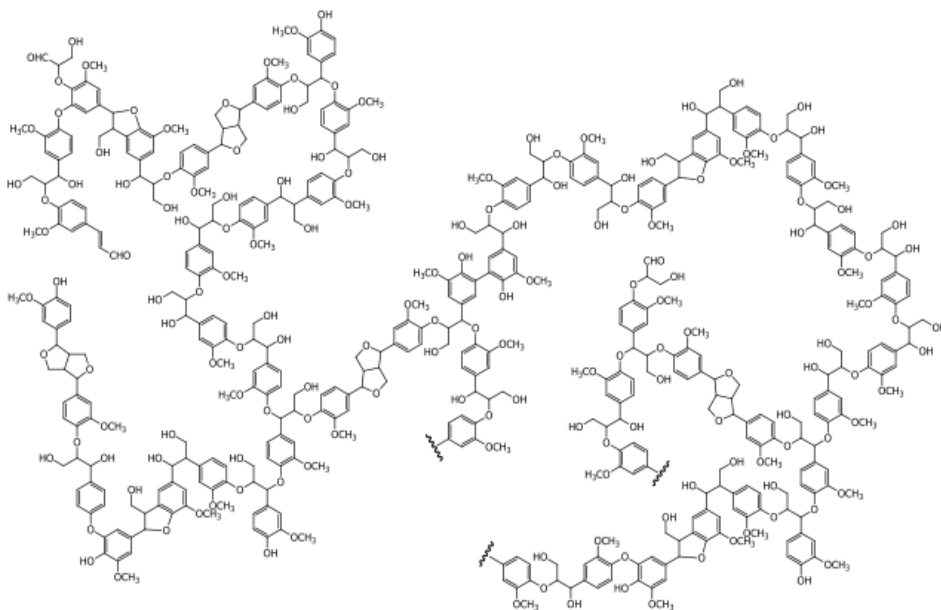


Figura II.8. Estructura molecular de la lignina [27].

En definitiva, la biomasa presenta una composición variable en función de su origen, cultivo y tratamiento previo, por lo que es necesario conocer su naturaleza para optimizar su aprovechamiento energético.

En función del tipo de biomasa y de la tecnología empleada para su aprovechamiento energético en la producción de biocombustibles, éstos pueden clasificarse en diferentes grupos:

- **Biocombustibles de primera generación**. Incluye aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa procedente del sector alimentario. Actualmente, gran parte del desarrollo de tecnologías para la producción de biocarburantes emplea recursos de este tipo, pero se está tratando de limitar su producción por razones socioeconómicas y éticas, dada la controversia que genera entrar en una competencia con el abastecimiento de alimentos [28].
- **Biocombustibles de segunda generación**. Estos biocombustibles se obtienen a partir del aprovechamiento de aquella fracción de la biomasa que ya ha cumplido su función, bien sea en el sector alimentario, agrícola o forestal, considerándose por lo tanto de carácter residual. En esta categoría están también incluidos los cultivos energéticos [29,30]. Los biocombustibles de segunda generación tienen un mayor grado de aceptación que los de primera generación, ya que su producción no entra en competencia con el sector alimentario [31].
- **Biocombustibles de tercera generación**. En este grupo se incluyen los biocombustibles obtenidos mediante el empleo como materia prima de algas con un alto contenido en carbohidratos, proteínas y lípidos. Estos biocombustibles son agrupados en una clasificación diferente debido al elevado ritmo de crecimiento de este recurso en comparación con la biomasa lignocelulósica [32].

Asimismo, la producción de biocombustibles puede llevarse a cabo mediante diferentes rutas de conversión de la biomasa, destacando principalmente las siguientes:

- **Rutas biológicas**. La conversión de la biomasa se lleva a cabo en presencia de agentes biológicos tales como enzimas o microorganismos (levaduras, bacterias, etc.). El proceso biológico más característico para el aprovechamiento energético de la biomasa consiste en la fermentación, mediante la cual se transforma la biomasa (normalmente de naturaleza azucarada, como puede ser la caña de azúcar) en bioetanol [33].
- **Rutas catalíticas**. Esta clasificación comprende aquellos procesos de transformación de la biomasa promovidos en presencia de un catalizador. El

proceso más desarrollado dentro de esta categoría es la transesterificación, reacción mediante la cual se produce biodiesel a partir de aceites vegetales procedentes de biomasa oleaginosa y microalgas.

▪ **Rutas termoquímicas.** Consisten, como se describirá más adelante, en la degradación térmica a elevadas temperaturas de las unidades estructurales que componen la biomasa, dando lugar a estructuras más sencillas, a partir de las cuales se pueden obtener productos de valor añadido. En este grupo se incluyen procesos como la gasificación, licuefacción y pirólisis. Si bien en varios de estos procesos puede introducirse un catalizador, las rutas termoquímicas se diferencian de las catalíticas en la aplicación de altas temperaturas de operación.

Teniendo en cuenta los diferentes tipos de biomasa existentes, en la *Figura II.9* se reflejan las principales rutas de producción de biocombustibles.

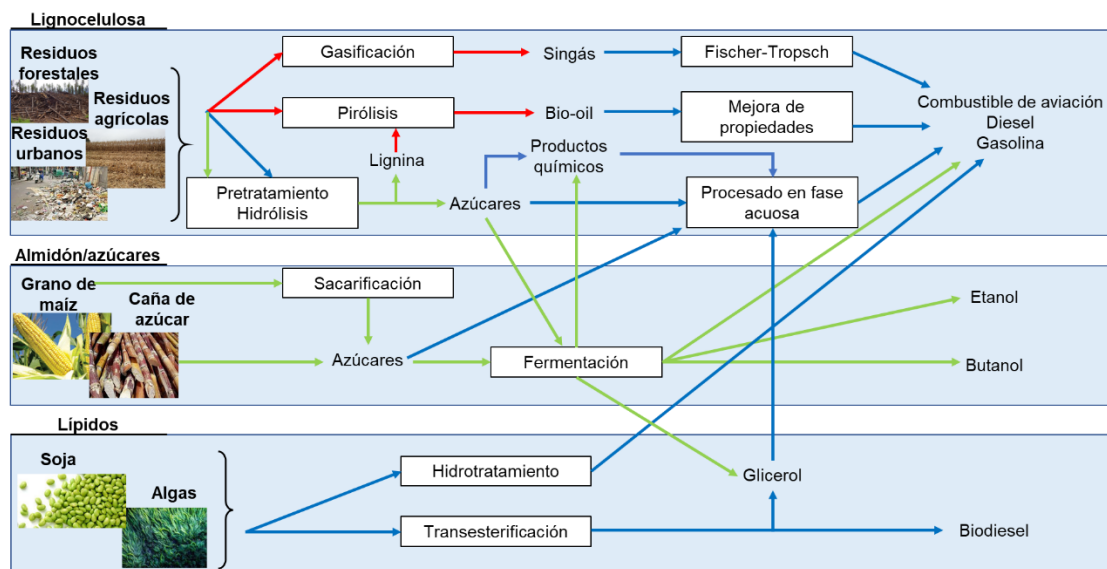


Figura II.9. Principales rutas de transformación de biomasa para la producción de biocombustibles: rutas termoquímicas (flechas rojas), biológicas (flechas verdes) y catalíticas (flechas azules) (adaptada de [34]).

Por lo tanto, el aprovechamiento de la biomasa contribuye al modelo de economía circular, lo que supone la generación cero de residuos, un aprovechamiento integral de la materia y una reducción global en los consumos energéticos y recursos primarios [35].

II.3 TRANSFORMACIONES TERMOQUÍMICAS DE LA BIOMASA: PIRÓLISIS

Una de las rutas más exploradas para el aprovechamiento energético de la biomasa es la vía termoquímica, mediante la cual la biomasa es sometida a altas temperaturas para

generar una ruptura de las macromoléculas que la componen, dando así lugar a moléculas más pequeñas. Los principales procesos de transformación termoquímica de la biomasa se reflejan en la *Figura II.10*:

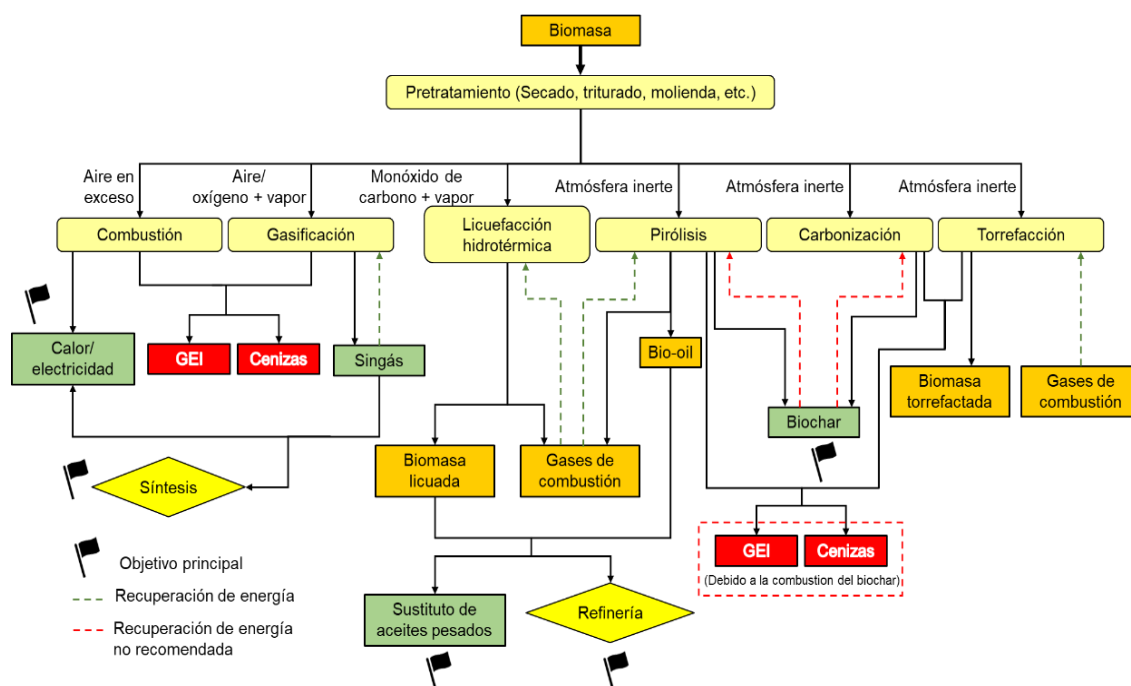


Figura II.10. Principales rutas termoquímicas de conversión de biomasa (adaptado de [36]).

▪ **Combustión.** Proceso de oxidación de la materia orgánica a altas temperaturas (800 – 1000 °C) [37] en una atmósfera rica en oxígeno. En condiciones reales de operación se emplea una cantidad de oxígeno (normalmente en forma de aire) superior a la estequiométrica para alcanzar la oxidación total del combustible. Los principales productos de combustión son CO₂ y agua, y en menor medida, óxidos de nitrógeno y azufre, CO, partículas de carbono e hidrocarburos ligeros. El calor liberado en el proceso es aprovechado para la producción de vapor de agua y de energía eléctrica, así como en aplicaciones de calefacción, como calderas de biomasa para el abastecimiento de calor en viviendas.

▪ **Gasificación.** Proceso de descomposición térmica de la materia orgánica a altas temperaturas (700 – 1200 °C) en una atmósfera pobre en oxígeno. La cantidad de oxígeno presente es inferior a la que produciría una combustión completa de la biomasa (en torno a un 25 % de la cantidad estequiométrica). La gasificación constituye una eficiente ruta para la producción de gas de síntesis o singás (CO + H₂) [38,39], el cual encuentra aplicaciones como agente de calefacción, generación de electricidad y producción de metanol, dimetiléter (DME), queroseno, diésel, etc.

▪ **Licuefacción hidrotérmica**. Este proceso consiste en la degradación térmica de la materia orgánica en un medio líquido sometido a altas presiones (50 – 200 bar) y temperaturas moderadas (250 – 450 °C). Se suele emplear agua y etanol en condiciones sub/supercríticas como disolvente [40,41]. El producto principal que se obtiene es un bio-oil de bajo contenido en oxígeno (~12 %) y un subproducto acuoso que contiene compuestos orgánicos solubles.

▪ **Pirólisis**. Este proceso consiste en una degradación térmica de la materia orgánica a altas temperaturas en una atmósfera inerte. Mediante la pirólisis se produce el craqueo térmico de las macromoléculas que conforman la materia de partida, generándose tres productos principales (*Figura II.11*):

❖ **Biochar**: Producto sólido carbonoso. Contiene aproximadamente un 30 % de la energía de la biomasa de partida. Encuentra aplicaciones como carbón vegetal, adsorbente y agente de combustión, entre otros.

❖ **Gases no condensables**: Están compuestos principalmente por H₂, CH₄, CO, CO₂ e hidrocarburos ligeros. La mayoría de estos componentes pueden aprovecharse en procesos de combustión para la producción de calor y electricidad.

❖ **Bio-oil**: Producto líquido compuesto por aquellas especies químicas resultantes del craqueo de los complejos moleculares que componen la materia de partida. El bio-oil constituye un producto preliminar en la producción de biocarburantes. Sin embargo, dadas sus propiedades (alta viscosidad, elevada acidez y alto contenido en oxígeno), requiere de tratamientos catalíticos posteriores para mejorar sus características como biocombustible [42].

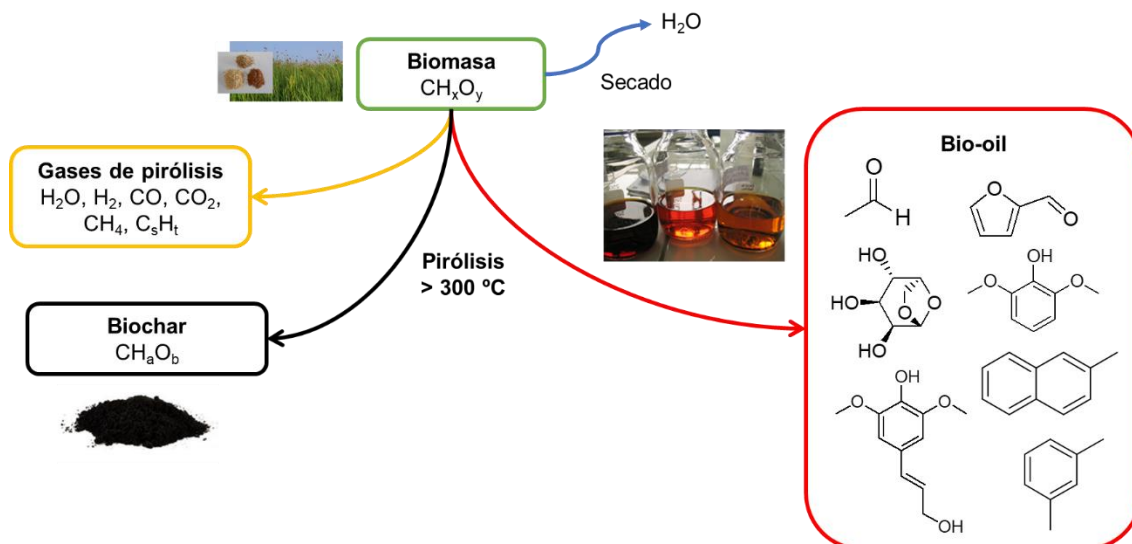


Figura II.11. Diagrama simplificado de los principales productos de la pirólisis de biomasa (adaptada de [43]).

II.3.1 Principales tipos de pirólisis

El rendimiento de las fracciones de pirólisis depende de las propiedades de la biomasa de partida, así como de las condiciones de operación que se establezcan para llevar a cabo el proceso, esto es: temperatura de operación, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia. En función de estos parámetros se distinguen diferentes tipos de pirólisis:

- ***Pirólisis lenta.*** Este proceso ocasiona la degradación de la materia orgánica a temperaturas de 400 – 600 °C durante altos tiempos de residencia (5 – 30 minutos) y bajas velocidades de calentamiento (0,1 – 1 °C/s). El producto principal que se obtiene es char [44].
- ***Pirólisis rápida.*** En este tipo de pirólisis se establecen temperaturas de 400 – 600 °C y altas velocidades de calentamiento (> 100 °C/s), y el tiempo de residencia de los vapores generados es de < 2 segundos [45]. El producto mayoritario que se genera a partir de la pirólisis rápida es un bio-oil con alto contenido en oxígeno, elevada acidez y viscosidad. El bio-oil es destinado principalmente a la generación de calor y energía.
- ***Pirólisis ultrarrápida.*** El proceso es sometido a velocidades de calentamiento superiores a los 1000 °C/s y tiempos de residencia inferiores a 0,5 segundos. En esta modalidad se obtienen rendimientos de bio-oil superiores al 60 % (p/p) [46].

Las principales características de los diferentes tipos de pirólisis se recogen en la *Tabla II.1*.

Tabla II.1. Parámetros de operación de los principales tipos de pirólisis.

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Producto principal
Torrefacción	> 24 h	< 50 °C/min	200 – 300	Char
Pirólisis lenta	5 – 30 min	0,1 – 1 °C/s	400 – 600	Char y gases
Pirólisis rápida	< 2 s	> 100 °C/s	400 – 600	Bio-oil
Pirólisis ultrarrápida	< 0,5 s	> 1000 °C/s	400 – 950	Gases

Una de las principales ventajas de la pirólisis es la versatilidad que presenta en cuanto a la generación de char, bio-oil y gases, tal y como queda plasmado en la *Figura II.12*. Considerando una pirólisis térmica de biomasa (esto es, en ausencia de catalizador), a presión atmosférica se obtiene un máximo de producción de bio-oil en torno a los 500 °C, dependiendo del tipo de biomasa. A temperaturas superiores, la producción de bio-oil decrece, debido a un mayor craqueo de las moléculas condensables que lo componen. En consecuencia, la producción de gases aumenta con la temperatura. Un efecto similar, aunque menos acusado, experimenta la generación de char, como consecuencia de la descomposición de los biopolímeros que componen la biomasa [47–49]. Diversos estudios de la literatura científica reportan ensayos de pirólisis a temperaturas superiores a 600 °C para la producción preferencial de gases [50], ya que en estos rangos de temperatura tienen lugar numerosas reacciones de craqueo secundarias sobre los vapores de pirólisis que dan lugar a otras moléculas no condensables.

La velocidad de calentamiento de la biomasa juega un papel fundamental en la formación de productos, y constituye uno de los parámetros característicos para diferenciar los principales tipos de pirólisis que se llevan a cabo. Bajas velocidades de calentamiento (0,1 – 1 °C/s) dan lugar a procesos muy lentos de rotura de enlaces en los biopolímeros constituyentes de la biomasa, permitiendo así que éstos se reorganicen mediante nuevos enlaces químicos entre los mismos. Por ello, estos procesos no dan lugar apenas a la formación de productos condensables ni gaseosos, siendo predominante la formación de char. Por otro lado, la aplicación de altas velocidades de calentamiento (100 – 1000 °C/s) asegura una mayor irreversibilidad en la rotura de enlaces en la matriz sólida de la biomasa. De este modo, se producen compuestos más

ligeros que pueden recuperarse mediante condensación en forma de bio-oil, así como compuestos no condensables en forma de gases [51,52].

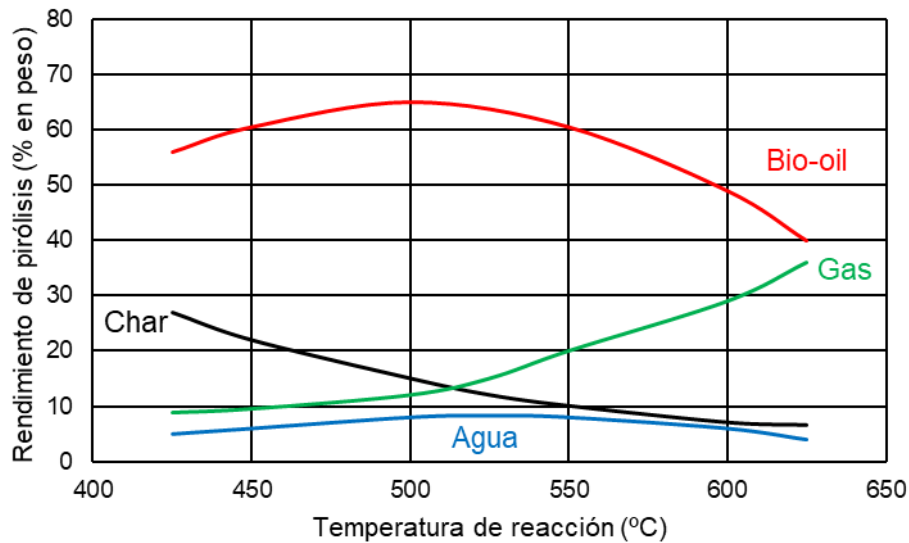


Figura II.12. Evolución típica de los rendimientos de pirólisis de biomasa con respecto a la temperatura (adaptado de [53]).

II.3.2 Tipos de reactores de pirólisis

La selección adecuada de las condiciones de operación resulta fundamental para la generación preferente de determinadas fracciones de pirólisis. La correcta implementación de estas condiciones se ve condicionada por la tecnología de pirólisis empleada. En la actualidad, existen diversos tipos de reactores de pirólisis, que utilizan diferentes procedimientos de calentamiento, tal y como se muestra en la Figura II.13. Estos procedimientos consisten en la transmisión de calor por conducción a través de paredes externas, contacto con un sólido inerte previamente calentado, o bien mediante una corriente de gas a alta temperatura, ya sea un agente inerte, oxidante o el resultante de una combustión previa. A continuación, se detallan algunos de los principales reactores de pirólisis empleados en la actualidad.

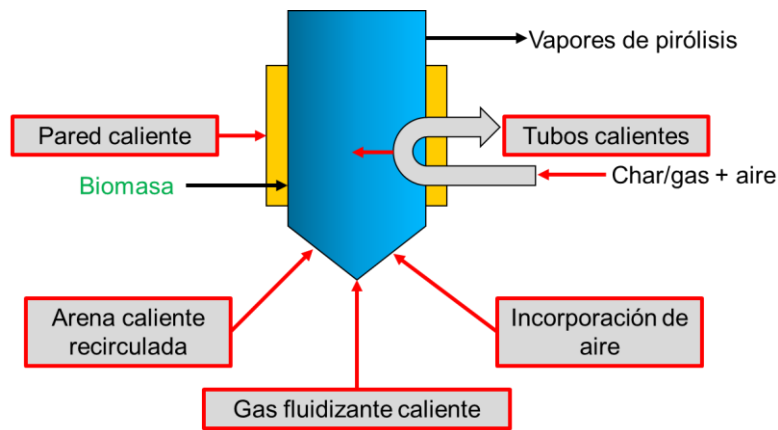


Figura II.13. Principales procedimientos de aporte de calor en un reactor de pirólisis (adaptada de [54]).

▪ **Reactor de lecho fijo**

El reactor de lecho fijo normalmente presenta una geometría tubular, dentro del cual se introduce un lecho de biomasa (también se puede introducir, como se verá más adelante, un lecho de catalizador en procesos de pirólisis catalítica) y, por medio de una corriente de gas inerte de arrastre, se evacúan los volátiles de pirólisis, siendo recogidos los vapores condensables en una sección de condensación. La *Figura II.14* incluye un esquema general de un reactor de lecho fijo. El aporte energético al proceso se suele llevar a cabo bien mediante resistencias eléctricas que calientan las paredes del reactor y transmiten el calor al lecho, o mediante el gas de arrastre.

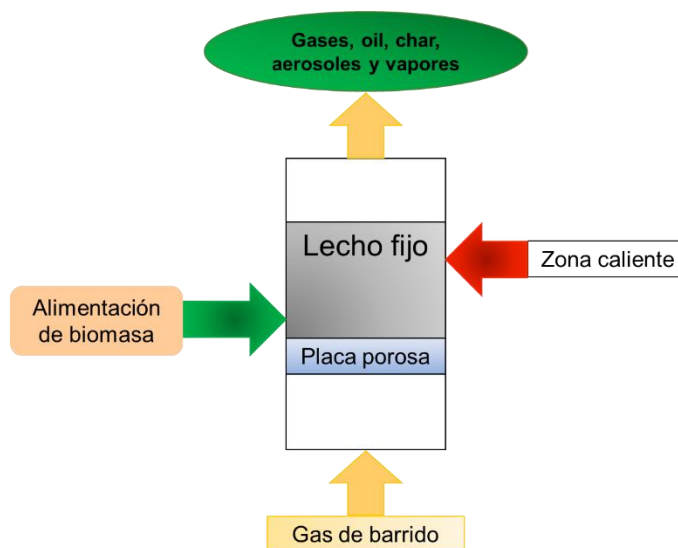


Figura II.14. Esquema simplificado de un reactor de pirólisis de lecho fijo con flujo de gas en sentido ascendente (adaptado de [51]).

Los reactores de lecho fijo son ampliamente utilizados en investigación a escala de laboratorio y piloto, dada su simplicidad y controlabilidad de las variables de operación [51]. Sin embargo, su escalabilidad presenta ciertas dificultades, especialmente a la hora de conseguir una temperatura homogénea en el interior del lecho [54].

▪ **Reactor de lecho fluidizado**

La fluidización es un proceso mediante el cual se somete un sólido a un estado de suspensión gracias a la acción de un fluido que lo atraviesa de manera ascendente, de forma que el sólido se comporta de manera similar a dicho fluido.

En este tipo de reactor se consigue una buena transmisión de calor entre partículas. Esta transmisión es favorecida por un gas inerte que ejerce como agente fluidizante. En el proceso de pirólisis, se suele emplear un sólido inerte, como puede ser arena común, para mezclarse con las partículas de la materia prima a pirolizar. El gas fluidizante favorece esta mezcla y, por acción de la temperatura en atmósfera inerte, se produce la formación de los vapores de pirólisis y el char. El char es separado mediante ciclones, mientras que los vapores de pirólisis son condensados para su recolección. Como elemento adicional a los intercambiadores de calor, se pueden añadir precipitadores electrostáticos para mejorar la eficacia de la condensación. Por su parte, el char puede ser destinado, entre otras aplicaciones, a una combustión con la que generar un calor que puede ser aprovechado en la pirólisis.

El reactor de lecho fluidizado constituye actualmente una tecnología bien estudiada, con un buen control de la temperatura y buena transferencia de calor a la partícula de biomasa. La *Figura II.15* muestra un esquema simplificado de un sistema de pirólisis de lecho fluidizado.

El problema que presenta esta tecnología es el alto caudal de gas fluidizante empleado, lo que se traduce en bajas presiones parciales de los vapores de pirólisis, dificultándose así su posterior condensación. Esta tecnología ha sido implantada a escala industrial, teniendo un ejemplo en la planta de Dynamotive (Canadá), que presenta una capacidad de 8.000 kg/h de biomasa [55].

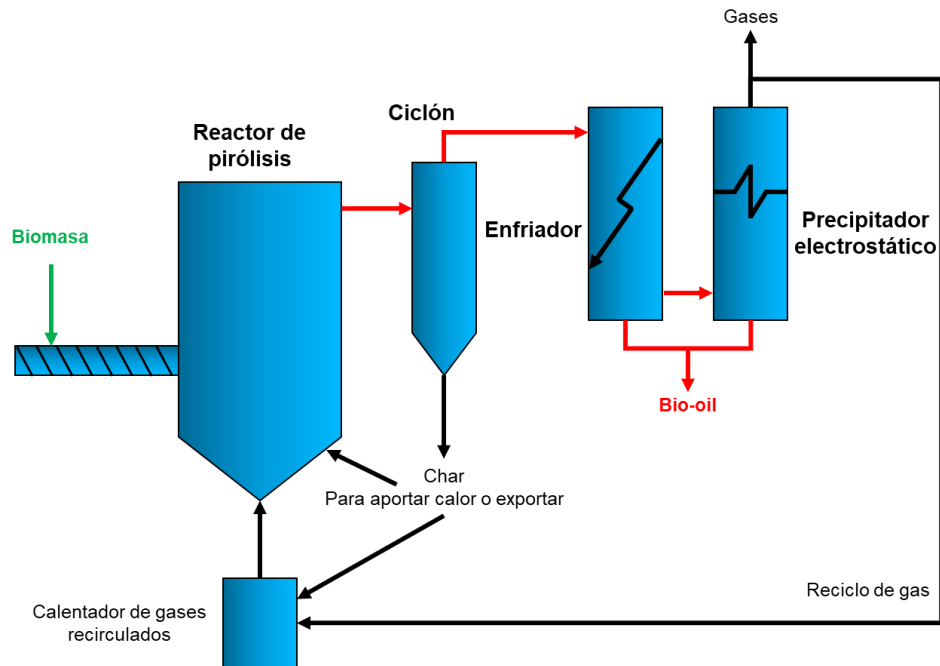


Figura II.15. Esquema simplificado de un reactor de pirólisis de lecho fluidizado (adaptado de [55]).

▪ **Reactor de lecho eruptivo**

Una variante del reactor de lecho fluidizado ampliamente desarrollada en los últimos años es el reactor de lecho eruptivo, cuyo esquema se recoge en la *Figura II.16*. Este reactor dispone de la alimentación de biomasa por su parte superior, y presenta una geometría cónica, lo que implica que, a medida que ascienden las partículas sólidas por acción de arrastre del agente fluidizante, la velocidad de éstas descienda gradualmente. Este fenómeno da lugar a que las partículas describan trayectorias denominadas como de “efecto fuente”. De esta manera, las partículas inertes descienden de nuevo hasta el fondo del reactor y son nuevamente impulsadas, describiendo movimientos cíclicos que permiten un contacto estrecho con las partículas de biomasa.

Gracias al contacto eficaz entre las partículas de inerte y las de biomasa, se produce una elevada transferencia de calor entre las mismas, lo que permite obtener altos rendimientos de bio-oil durante la pirólisis (superiores al 70 % (p/p)) a partir de esta configuración. Resulta, además, adecuado para el procesamiento de partículas de biomasa de textura, tamaño y geometría irregular, lo que supone un ahorro en costes previos de pretratamiento sobre la materia de partida. Sin embargo, el estado tecnológico actual de esta tecnología requiere de un alto consumo de gas fluidizante, así como un aporte externo de calor durante el proceso. La empresa Ikerlan (País Vasco) dispone de una

planta de pirólisis a escala piloto con una capacidad de procesamiento de 25 kg/h de biomasa que emplea este sistema de reacción [56–58].

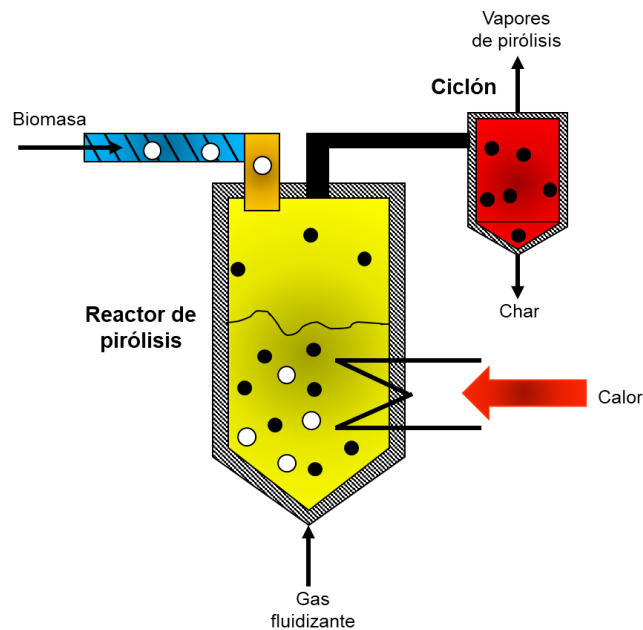


Figura II.16. Esquema simplificado de un reactor de pirólisis de lecho eruptivo (adaptado de [56]).

▪ Reactor de lecho circulante

El reactor de lecho circulante, cuya configuración se representa en la *Figura II.17*, conserva muchas de las características del reactor de lecho fluidizado, si bien introduce una importante novedad: el agente encargado de la transmisión de calor al proceso no es el gas fluidizante, sino un sólido inerte. El inerte más habitual en estos sistemas es arena. La biomasa se somete a pirólisis mientras fluidiza mezclada con la arena; el char producido y la arena son separados de los vapores de pirólisis por medio de ciclones y posteriormente son enviados a un reactor de lecho fluidizado donde tiene lugar la combustión del char. El calor producido durante la combustión es transmitido a la arena, la cual retorna al reactor de lecho circulante para aportar el calor necesario para la pirólisis.

Esta configuración permite un buen control de la temperatura a lo largo del mismo. No obstante, los altos caudales de gas empleados, así como la presencia de una cámara de combustión para el quemado del char hacen que éste sufra un mayor deterioro, lo cual dificulta su completa separación y combustión [59]. Esta modalidad de reactor se encuentra operativa a escala industrial, siendo representativa la instalación ubicada en Ensyn (Canadá), con una capacidad de 4.000 kg/h [55,59].

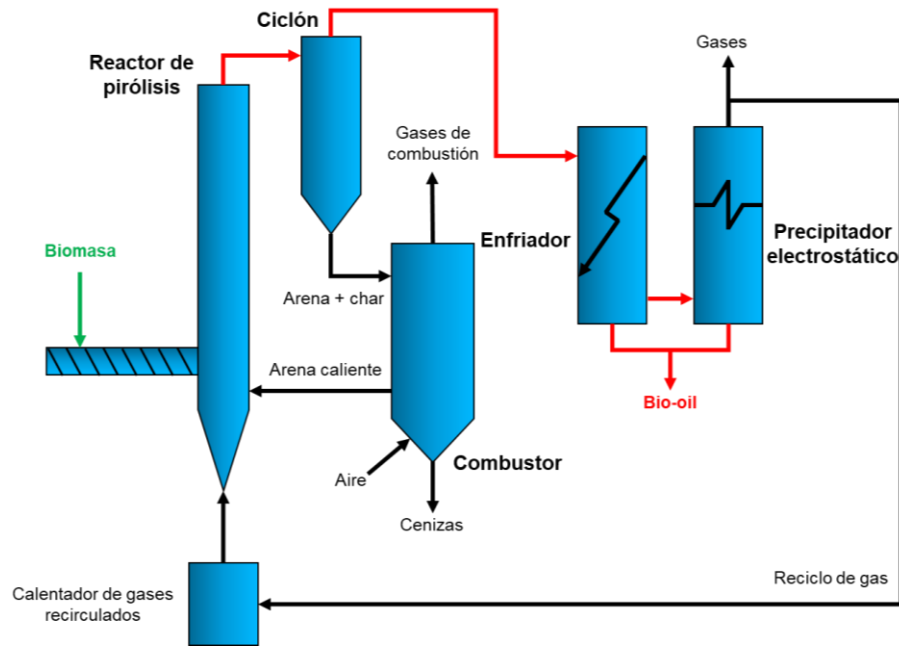


Figura II.17. Esquema simplificado de un reactor de pirólisis de lecho circulante (adaptado de [59]).

▪ **Reactor de tornillo**

Mediante esta configuración, esquematizada en la *Figura II.18*, la biomasa es continuamente alimentada a un tornillo sinfín, cuyo movimiento giratorio desplaza las partículas a lo largo de todo su eje. Se alimenta una corriente de gas inerte para desplazar los volátiles generados aguas abajo del reactor, el cual es calentado a través de unas paredes que recubren el tornillo mediante un aporte energético externo [54]. Estos vapores son enviados a una sección de condensación, mientras que el char es recogido a la salida del reactor.

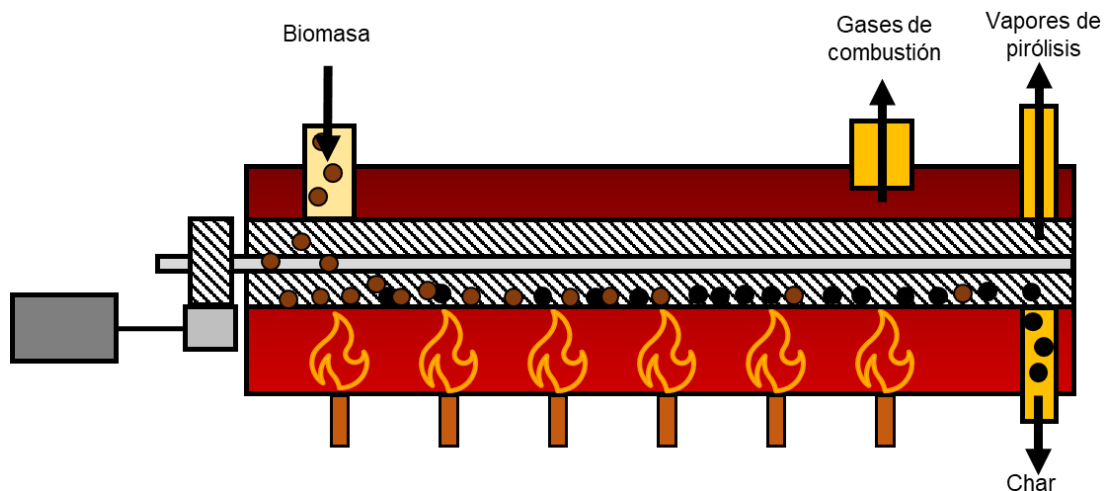


Figura II.18. Esquema simplificado de reactor de tornillo (adaptado de [56]).

Este sistema presenta una alta simplicidad de operación, pues el tiempo de residencia de la biomasa puede ser fácilmente controlado mediante la velocidad de rotación del tornillo. Asimismo, los requerimientos de caudal de gas inerte son bajos. No obstante, presenta dificultades en su escalado a nivel industrial. Una de las instalaciones más destacadas en la actualidad dedicadas a la pirólisis de biomasa mediante un reactor de tornillo se encuentra en la empresa ABRI-Tech (Canadá), con una capacidad de procesamiento de biomasa de 40 kg/h [60].

En definitiva, existe en la actualidad una amplia variedad de tecnologías desarrolladas para la valorización energética de la biomasa por medio de la pirólisis. En la *Tabla II.2* se resumen las principales características de los reactores de pirólisis.

Tabla II.2. Principales tipos de reactores de pirólisis.

Reactor	Agente transmisor de calor	Ventajas	Inconvenientes	Nivel de implantación
Lecho fijo	Pared del reactor	Facilidad de operación	Dificultad de escalado	Piloto
Lecho fluidizado	Gas inerte	Buena transferencia de calor Buen control de temperatura Altos rendimientos de bio-oil	Limitación en el tamaño de partícula Alto consumo de gas fluidizante	Industrial
Lecho circulante	Sólido inerte	Buen control de la temperatura	Erosión provocada por el char Alto consumo de gas fluidizante	Industrial
Lecho eruptivo	Gas inerte	Buena transferencia de calor Altos rendimientos de bio-oil	Elevado consumo de gas	Piloto
Tornillo	Pared del reactor	Flexibilidad en el tipo de biomasa	Bajos rendimientos en bio-oil y altos en char Dificultad de escalado	Demo

II.4 MEJORA DE LAS PROPIEDADES DEL BIO-OIL

II.4.1 Propiedades fisicoquímicas del bio-oil

A continuación, se enumeran las principales características del bio-oil procedente de la pirólisis térmica de biomasa:

- ❖ **Alto contenido en oxígeno (40 – 45 % (p/p))**, debido a elevada abundancia de compuestos oxigenados presentes en los biopolímeros que constituyen la biomasa, especialmente aquella de naturaleza lignocelulósica [61]. Como

consecuencia de esto, el oxígeno se encuentra presente en una enorme diversidad de compuestos en el bio-oil, tales como ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, furanos, aromáticos oxigenados, azúcares, etc. La *Figura II.19* muestra algunos de los compuestos más representativos presentes en las principales familias de compuestos oxigenados contenidos en el bio-oil. Esta propiedad le confiere al bio-oil un bajo poder calorífico superior (15 – 20 MJ/kg) en comparación con los combustibles fósiles convencionales (por encima de 40 MJ/kg) [62]. La concentración de oxígeno en el bio-oil depende, en gran medida, del tipo de biomasa empleada y de las condiciones de reacción establecidas durante la pirólisis.

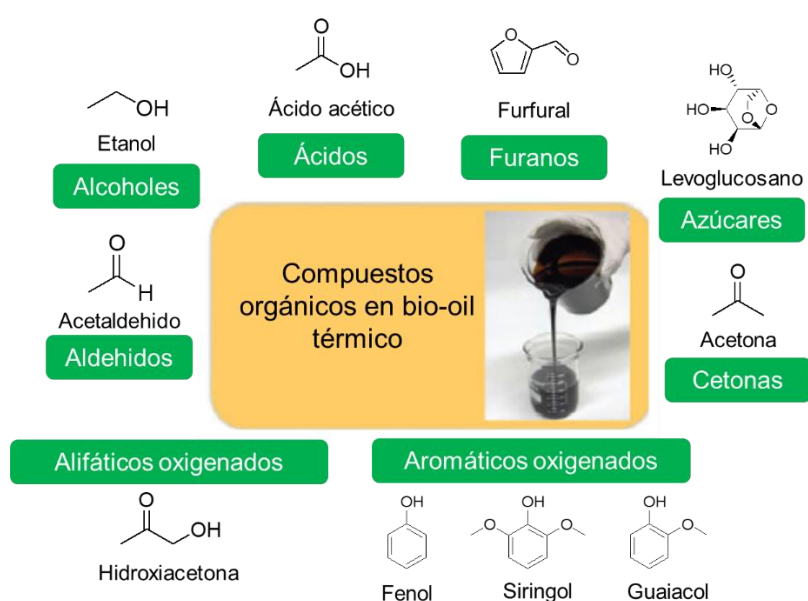


Figura II.19. Esquema de los principales compuestos oxigenados presentes en el bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa (adaptado de [63]).

▪ **Elevada acidez**, con valores de pH de 2,5 – 3,8, lo que genera problemas de corrosión durante su manipulación y almacenamiento. Esta propiedad es debida en gran parte a la presencia de ácidos carboxílicos en la composición del bio-oil [63].

❖ **Alta viscosidad (40 – 100 cP a 50 °C)**, por lo que existen riesgos de obturación en las líneas por las que es bombeado. La viscosidad de este producto es provocada por la presencia de oligómeros y diversos compuestos de alto peso molecular.

❖ **Inestabilidad**, debido a procesos de oligomerización de los compuestos presentes en el bio-oil, incluso a temperatura ambiente, tales como aldehídos,

cetonas y derivados del fenol, entre otros [62]. Esto provoca una considerable variación en las propiedades físicas y químicas del bio-oil durante su almacenamiento y transporte.

❖ **Alto contenido en agua (15 – 30 % (p/p))**. La presencia de agua en el bio-oil afecta a sus propiedades antidetonantes, ya que reduce la temperatura adiabática de llama y la velocidad a la que se produce su combustión, confiriéndole unas características muy pobres para su uso como biocombustible [62].

Así pues, el bio-oil presenta una alta inestabilidad térmica y química, fruto de la presencia de una gran variedad de compuestos oxigenados altamente reactivos entre sí. En la *Tabla II.3* se muestran las principales propiedades físicas y químicas del bio-oil en comparación con las de un combustible fósil convencional.

Tabla II.3. Propiedades físicas y químicas del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa y de un crudo típico de petróleo (adaptado de [63]).

Propiedad	Bio-oil	Crudo
Contenido en agua (% p/p)	15 – 30	0,1
pH	2,5 – 3,8	-
Densidad (kg/L)	1,05 – 1,25	0,86 - 0,94
Viscosidad (cP a 50 °C)	40 – 100	180
PCS (MJ/kg)	15 – 20	40 – 44
C (% p/p)	50 – 65	83 - 86
O (% p/p)	30 – 45	< 1
H (% p/p)	5 – 7	11 - 14
S (% p/p)	< 0,05	< 4
N (% p/p)	< 0,4	< 1
Cenizas (% p/p)	< 0,2	0,1
H/C (mol/mol)	0,9 – 1,6	1,5 – 2,0
O/C (mol/mol)	0,4 – 0,6	≈ 0

Por ello, resulta indispensable someter el bio-oil a un tratamiento en el que se mejore sus propiedades. Muchos de los tratamientos desarrollados en la actualidad están dirigidos a la reducción de la concentración de oxígeno en el bio-oil para incrementar su poder calorífico. A continuación, se enumeran algunos de los principales procesos de mejora en las propiedades del bio-oil.

II.4.2 Métodos de mejora de las propiedades del bio-oil

En los últimos años se ha desarrollado una amplia variedad de métodos para el tratamiento del bio-oil, con el objetivo de transformarlo en un producto con mejores propiedades energéticas y químicas. Uno de los principales objetivos de la mejora en las propiedades del bio-oil en los últimos años ha sido alimentar este producto a las refinerías. Estos métodos se clasifican fundamentalmente en dos grupos principales: físicos y químicos. A continuación, se describen algunos de los principales tratamientos incluidos en estos dos grupos.

▪ **Métodos físicos.** Llevan a cabo modificaciones sobre las propiedades físicas del bio-oil, tales como la viscosidad y solubilidad, entre otras, sin cambiar, por lo tanto, su composición de partida.

❖ Incorporación de disolventes. La mezcla de bio-oil con determinadas sustancias polares, tales como metanol, etanol o furfural, entre otros, y en diferentes proporciones (5 – 10 % (p/p)), permite reducir su viscosidad. Dado que estos disolventes presentan un mayor poder calorífico que la mayoría de los bio-oils procedentes de la pirólisis de biomasa, la mezcla resultante permite un incremento del poder calorífico del bio-oil. Asimismo, mediante este método se previenen fenómenos de envejecimiento sobre el mismo. La incorporación de disolventes presenta un bajo coste, facilidad de implementación y contribuye a una mejora de las propiedades del bio-oil. Sin embargo, se requiere una investigación más profunda sobre posibles interferencias por reacciones químicas que puedan estar involucradas en la adición de disolvente [64].

❖ Emulsificación. Debido a su composición, el bio-oil no resulta miscible con otros combustibles tradicionales como el diésel. Sin embargo, puede ser emulsionado mediante la adición de surfactantes, haciendo posible esta mezcla. Un surfactante estudiado en esta técnica de mejora del bio-oil es el octanol, mediante el cual se consigue la mejora de diversas propiedades, tales como una menor viscosidad y corrosión, así como mejor capacidad antidetonante. El principal inconveniente de este tratamiento reside en los altos costes energéticos derivados de su producción [65,66].

❖ Extracción de compuestos químicos del bio-oil. El bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de biomasa contiene una amplia diversidad de compuestos, tales como fenoles, ácidos orgánicos, heterociclos de nitrógeno, alcanos,

etc., que encuentran importantes aplicaciones en la industria, y que pueden ser extraídos mediante la utilización de determinados agentes de separación como los fluidos supercríticos. Si bien es un tratamiento de bajo coste, las técnicas de refinado de estas extracciones presentan un considerable margen de mejora [66].

▪ **Métodos químicos.** Estas técnicas se basan en la modificación de las propiedades tanto físicas como químicas del bio-oil, involucrando reacciones químicas que modifican su composición molecular. A continuación, se detallan algunas de las técnicas químicas más desarrolladas en los últimos años.

❖ **Hidrodeshidrogenación (HDO).** Este proceso se lleva a cabo a altas presiones de hidrógeno (70 – 200 bar) [67] en presencia de un catalizador y temperaturas moderadas (300 – 400 °C) [55], si bien algunos autores consideran más amplio este intervalo de temperatura, pudiendo llevarse a cabo a 200 – 600 °C [63,68,69]. Algunos de los catalizadores más comunes en el proceso de HDO son partículas de Co, Ni y Mo soportadas sobre diferentes materiales como alúminas (Al_2O_3) [55], sulfuros metálicos (Co-MoS_2 y Ni-MoS_2 [68,70,71]) y fosfuros metálicos (Ni_2P , NiMoP , CoP [72,73]). Normalmente, este proceso tiene lugar en reactores de lecho de goteo (“trickle bed”), en los que se mezcla la corriente de bio-oil y la de H_2 por la parte superior del mismo y atraviesan en sentido descendente el lecho de catalizador. Como resultado se obtiene un producto con alto contenido en hidrocarburos y bajo contenido en oxígeno, y agua como subproducto.

❖ **Hidrocraqueo.** El hidrocraqueo es un proceso térmico realizado sobre el bio-oil a temperaturas superiores a los 350 °C y presiones moderadas o elevadas (10 – 140 bar) en una atmósfera hidrogenante y en presencia de un catalizador. En este proceso se han empleado diversos catalizadores bifuncionales, en los que un soporte zeolítico promueve reacciones de craqueo sobre los compuestos del bio-oil, mientras que partículas metálicas impregnadas sobre su superficie, tales como platino, wolframio o níquel favorecen la incorporación de hidrógeno en su composición. Este tratamiento presenta la ventaja de que permite la obtención de productos más ligeros en el bio-oil. Sin embargo, requiere la implementación de equipos complejos, es una tecnología de alto coste, debido tanto a altas presiones como al aporte energético derivado de la evaporación del bio-oil, y requiere la regeneración del catalizador.

❖ Pirólisis catalítica. La pirólisis catalítica de biomasa consiste en la degradación térmica de la materia orgánica, seguida de la conversión de los vapores generados por acción de un catalizador, promoviendo principalmente reacciones de craqueo, desoxigenación, isomerización, oligomerización y aromatización, entre otras [74]. Este proceso ha sido ampliamente reportado en los últimos años como una vía prometedora en la producción de hidrocarburos en un rango de pesos moleculares similar al de los combustibles fósiles [62]. La pirólisis catalítica presenta la ventaja de que la conversión se lleva a cabo sobre los vapores del proceso, de modo que no es necesario condensar el bio-oil previamente.

La Figura II.20 muestra un esquema de las principales rutas físicas y químicas del procesado del bio-oil para la mejora de sus propiedades.

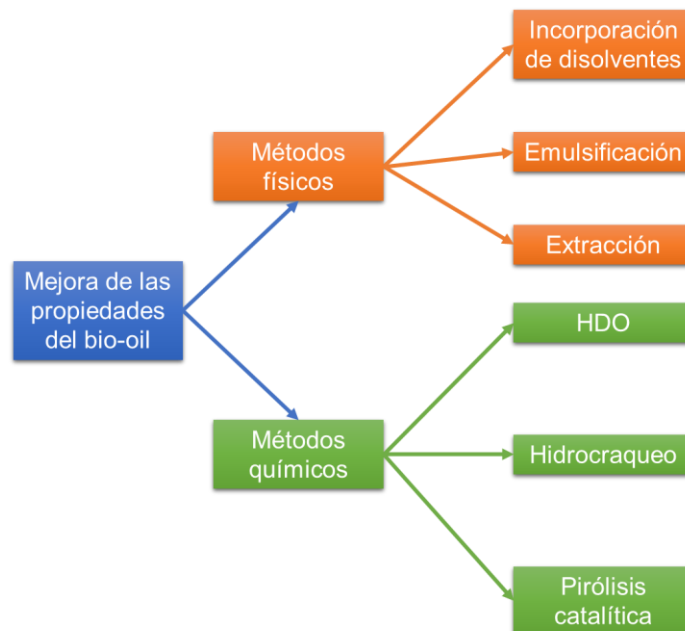


Figura II.20. Esquema de los principales métodos físicos y químicos empleadas en la mejora de las propiedades del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa.

II.4.3 Pirólisis catalítica

La pirólisis catalítica puede llevarse a cabo en dos modalidades principales, atendiendo a la configuración del sistema de reacción:

- **Pirólisis catalítica in-situ**. El proceso de pirólisis y la conversión catalítica tienen lugar mediante un contacto directo entre la biomasa y el catalizador. En régimen continuo, esta configuración permite que el catalizador aporte el calor de

reacción al sistema. Sin embargo, el catalizador se mezcla con las partículas de char producidas durante la degradación térmica de la biomasa [75], lo que provoca una rápida desactivación del mismo.

▪ **Pirólisis catalítica ex-situ.** El proceso de pirólisis y la conversión catalítica tienen lugar de manera independiente. Una vez llevada a cabo la pirólisis térmica de biomasa, los vapores de pirólisis son enviados a entrar en contacto con el catalizador. Esta modalidad permite una mayor versatilidad en las condiciones de operación a implementar. Si se desea realizar a diferentes temperaturas de operación la etapa de pirólisis y la conversión catalítica, esta configuración es la más conveniente [76–78]. Además, se mantiene separado el catalizador del char producido durante la degradación térmica de la biomasa.

La *Figura II.21* incluye un esquema simplificado de las dos principales configuraciones implementadas en procesos de pirólisis catalítica.

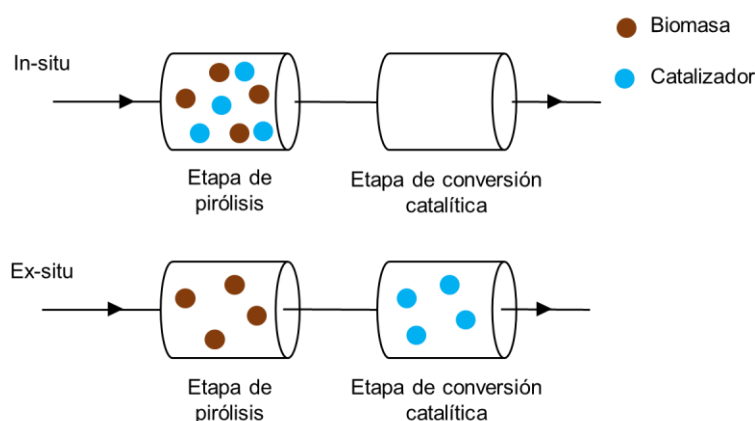


Figura II.21. Esquema de procesos in-situ y ex-situ de pirólisis catalítica (adaptado de [77]).

II.4.4 Catalizadores en procesos de pirólisis catalítica de biomasa

En los últimos años se ha estudiado una amplia variedad de catalizadores en el tratamiento catalítico de los vapores de pirólisis, ya sea mediante procesos in-situ o ex-situ. Algunos de los catalizadores más frecuentemente empleados son sales inorgánicas, óxidos metálicos, materiales carbonosos, materiales mesoporosos y zeolitas [79]. La *Tabla II.4* muestra un breve resumen de algunos de los catalizadores más reportados en la literatura científica para procesos de pirólisis catalítica de biomasa.

Entre la gran variedad de catalizadores investigados, las zeolitas han mostrado en numerosos estudios una alta capacidad de eliminación de oxígeno y producción de hidrocarburos en el bio-oil, otorgándole a este producto unas propiedades de enorme

interés en el sector químico y de transporte [80–82]. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos por unidades tetraédricas en las que un catión se encuentra enlazado a cuatro átomos de oxígeno en una conformación TO_4 , donde el átomo T puede ser, entre otros, Si o Al. Estos materiales presentan una alta porosidad, debido a una estructura compuesta por canales y cavidades de muy bajo diámetro (4 – 10 Å) [83].

Tabla II.4. Breve revisión bibliográfica de los catalizadores empleados en pirólisis catalítica de biomasa.

Catalizador	Materia prima	Temperatura (°C) (C/B)	Resultados principales	
Sales inorgánicas	K₂CO₃ [84]	Celulosa	530 (0,01)	Alta conversión a levoglucosano. Rendimiento en bio-oil del 52 % (p/p).
	K₂HPO₄ [85]	Madera de álamo	500 (0,5)	Alta selectividad a compuestos aromáticos oxigenados.
Óxidos metálicos	Al₂O₃ [86]	Madera de haya	500 (0,5)	Alta eliminación de oxígeno en el bio-oil. Rendimiento en bio-oil del 37 – 45 % (p/p).
	MgO [86]	Madera de haya	500 (0,5)	Alta descarboxilación, debido a la conversión de ácidos carboxílicos. Rendimiento en bio-oil del 44 – 51 % (p/p).
	ZnO [87]	Cáscara de arroz	550 (0,2)	Baja influencia sobre la composición molecular del bio-oil. Rendimiento en bio-oil del 43 % (p/p).
Materiales carbonosos	Carbón activado [88]	Serrín de abeto	400 (3)	Mayor contenido en fenoles y furanos en el bio-oil. Rendimiento en bio-oil del 27 – 33 % (p/p).
	Biochar [89]	Serrín de abeto	480 (0,5)	Mayor contenido en fenoles e hidrocarburos en el bio-oil. Rendimiento en bio-oil del 33 % (p/p).
Materiales mesoporosos	SBA-15 [90]	Serrín de abeto	500 (1)	Se favorece la producción de oxigenados aromáticos ligeros, ácido acético e hidrocarburos
	MCM-41 [91]	Madera de haya	500 (0,5)	Reducción del contenido en alifáticos oxigenados. Rendimiento en bio-oil del 31 – 35 % (p/p).
	MSU [92]	Madera de haya	500 (0,5)	Alta selectividad de formación de fracciones pesadas. Rendimiento en bio-oil del 39 % (p/p).
Zeolitas	USY [93]	Leguminosa	400 – 600 (5)	Elevada desoxigenación de los vapores de pirólisis. Producción de poliaromáticos
	SAPO-34 [94]	Celulosa	400 – 480 (2)	No se favorece la producción de aromáticos
	Mordenita [95]	Madera de haya	500	Eliminación significativa de oxígeno en el bio-oil
	ZSM-5 [96]	Paja de trigo	400 (0,7)	Elevado contenido de compuestos aromáticos oxigenados e hidrocarburos en el bio-oil.

Existe una amplia variedad de estructuras zeolíticas, tanto presentes en la naturaleza como sintetizadas por el hombre: MFI (ZSM-5), Faujasita (Zeolita Y), BEA (beta), mordenita (LZ-211), chabasita (SAPO-34), etc. [97]. Una de las zeolitas más prometedoras en procesos de pirólisis catalítica es la ZSM-5, la cual constituye un aluminosilicato formado por cationes de silicio y aluminio rodeados por átomos de oxígeno en la estructura tetraédrica. Estos elementos forman unidades pentasil, las

cuales a su vez se conectan entre sí formando anillos de 10 miembros. Estos anillos dan lugar a la generación de poros con un diámetro de 4,5 – 5,5 Å. Esta zeolita presenta, por lo tanto, una distribución de poros microporosa, lo que le confiere selectividad de forma, de modo que encuentra múltiples aplicaciones en ámbitos como adsorción y catálisis en procesos de petroquímica [82]. En lo que respecta a la pirólisis catalítica, esta zeolita da lugar a elevadas selectividades de formación de alquenos e hidrocarburos aromáticos durante la conversión de los vapores, gracias a su distribución de tamaños de poro, estabilidad térmica y acidez [98]. Jin y colaboradores [99] llevaron a cabo la pirólisis catalítica in-situ de una biomasa del género *Miscanthus* empleando ZSM-5 como catalizador, y observaron una concentración de hidrocarburos aromáticos del 42 % (expresada en porcentaje de área relativa en GC-MS) en el bio-oil al emplear una relación C/B de 1. Por su parte, el trabajo realizado por el grupo de Feroso [63] puso de manifiesto, entre otros parámetros, el efecto de la relación C/B empleando la zeolita ZSM-5 en procesos de pirólisis catalítica ex-situ de paja de trigo. Estudiando un rango de relaciones C/B de 0,1 – 0,7, se puso de manifiesto que el incremento de la carga de catalizador provoca una pérdida de rendimiento, tanto en términos de masa como de energía, así como una mayor desoxigenación en el bio-oil. En este contexto, a media que se incrementa la relación C/B, la ruta preferente de desoxigenación es la descarbonilación, lo que se justifica a partir de la elevada fortaleza ácida de esta zeolita.



Figura II.22. Estructura de algunas de las principales zeolitas existentes (adaptado de [100]).

Una de las principales desventajas que presenta la zeolita ZSM-5 en la pirólisis catalítica es su desactivación, como consecuencia de una alta acidez y microporosidad: estas propiedades provocan una elevada actividad catalítica sobre los vapores de pirólisis, lo que da lugar a la oligomerización de compuestos, generando otros de mayor tamaño que no son capaces de difundir a través de la estructura porosa del catalizador. Como consecuencia, éstos quedan retenidos, formando una estructura carbonosa conocida como coque [101] que inhibe los centros activos y obstruye los canales porosos de la zeolita (Figura II.23), provocando su desactivación. Este fenómeno hace que el

catalizador requiera de tratamientos posteriores para su regeneración, de forma que pueda recuperar su actividad catalítica.

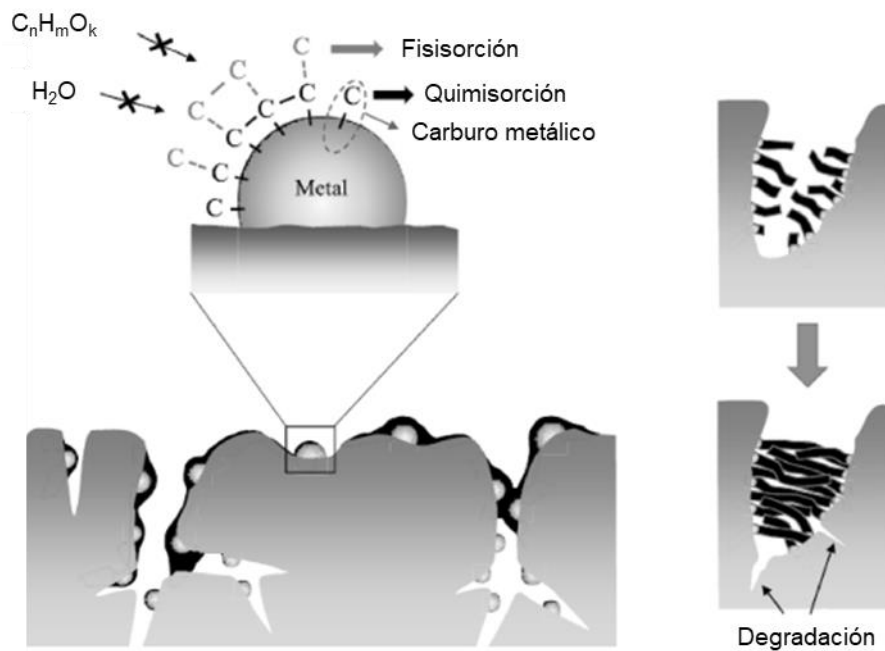


Figura II.23. Esquema del fenómeno de desactivación de un catalizador mediante deposición de coque (adaptado de [102]).

La regeneración del catalizador consiste en un tratamiento térmico a altas temperaturas en una atmósfera oxidante, de forma que el coque depositado en su superficie sufre un proceso de combustión, liberando principalmente CO_2 . Una vez regenerado, el catalizador está nuevamente en condiciones de llevar a cabo la conversión catalítica de los vapores de pirólisis. Sin embargo, estos catalizadores tienen un determinado tiempo de vida útil, de forma que, a medida que va sufriendo sucesivos procesos de desactivación, su actividad catalítica va disminuyendo, a pesar de su posterior regeneración. Esto es debido a fenómenos irreversibles de desactivación y de atrición sobre las partículas de catalizador. Las severas condiciones de regeneración (temperaturas de hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$), provoca la desaluminización de la zeolita ZSM-5, lo que se traduce en una pérdida irreversible de sus propiedades catalíticas [103]. En definitiva, la formación de coque y su posterior tratamiento es uno de los principales retos a los que se enfrenta el desarrollo de la pirólisis catalítica de biomasa. La regeneración del catalizador requiere de una unidad adicional para la combustión del coque, denominada regenerador, lo que implica un coste adicional tanto de equipo como de energía. Por lo tanto, los catalizadores empleados en procesos de pirólisis catalítica de biomasa requieren de diseños efectivos que atenúen los mecanismos responsables de la formación de coque. Asimismo, la mejora en el diseño de los reactores de pirólisis en

continuo es un factor crucial en este sentido. El establecimiento de mayores velocidades de calentamiento y menores tiempos de residencia pueden atenuar las reacciones de repolimerización que provocan la formación de coque sobre el catalizador [101,104].

La relación Si/Al en la estructura de la ZSM-5 afecta a su fortaleza ácida, y ésta, a su vez, tiene una incidencia directa en su desactivación durante la pirólisis y en la distribución de compuestos obtenidos [105]. La acidez de la ZSM-5 se encuentra presente mediante dos tipos de centros activos diferentes: centros ácidos de Brønsted (C_B) y centros ácidos de Lewis (C_L). La acidez de Brønsted se basa en la donación de protones, y sus centros se encuentran en los grupos Si – (OH) – Al de la red tetraédrica. Estos centros juegan un papel crucial en la actividad de la ZSM-5, ya que son los que promueven diversas reacciones, tales como desoxigenación, craqueo, oligomerización, aromatización, etc., durante la pirólisis catalítica de biomasa [106].

Por su parte, los centros ácidos de Lewis son grupos aceptores de electrones. Estos centros pueden formarse mediante diferentes mecanismos. Tal y como se representa en la *Figura II.24*, un ejemplo de centro ácido de Lewis se basa en la presencia de átomos de Si tricoordinados adyacentes a los de Al, lo que da lugar a la presencia de cargas positivas, las cuales actúan como aceptores de electrones. Asimismo, la presencia de cargas positivas no balanceadas puede darse debido a la presencia de metales activos, defectos en la superficie de la zeolita, etc. [80] La distribución de centros ácidos de Brønsted y de Lewis, así como su densidad y fortaleza, influyen considerablemente en la actividad catalítica de la zeolita.

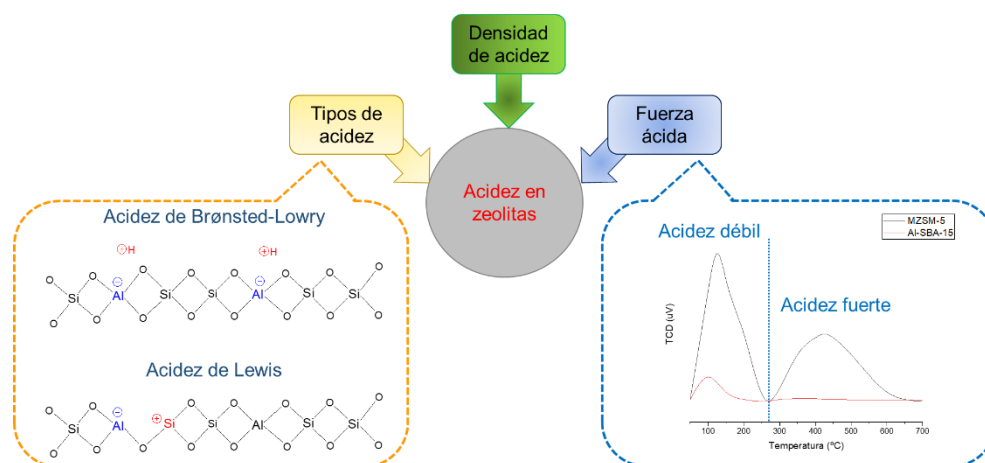


Figura II.24. Esquema de los tipos y fortalezas de la acidez presente en la zeolita ZSM-5 (adaptado de [83]).

Otro efecto derivado de la acidez de la zeolita ZSM-5, especialmente de sus centros ácidos de Brønsted característicos, es su elevada actividad de craqueo, disminuyendo

el rendimiento de bio-oil a expensas de una mayor producción de gases no condensables [96,107]. Debido a esta problemática, en los últimos años se ha desarrollado un importante trabajo enfocado en la modulación de la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 mediante la incorporación de diferentes fases metálicas [108]. Estas fases pueden clasificarse en cuatro grupos principales:

- **Metales de transición**. La incorporación de elementos de esta familia da lugar a la generación de nuevos centros ácidos de Lewis, lo que modula la acidez global del catalizador. Algunos de estos metales son el Zn, Mo, Ga, Ni, Co, Cu, Mn y Fe. De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada por Zhong y colaboradores [109], la incorporación de Fe sobre la superficie externa de la zeolita ZSM-5 favorece notablemente la producción de hidrocarburos monoaromáticos, mejorando de este modo las propiedades carburantes del bio-oil. Asimismo, la incorporación de Ni promueve la formación de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno). De acuerdo con la investigación de Shi y colaboradores [97], la incorporación de metales como Ni, Zn, Ga o Mo, entre otros, contribuyen a reducir la pérdida de rendimiento en bio-oil y la formación de coque.

- **Metales de tierras raras**. Este grupo incluye metales como el Ce o el La, cuyo efecto catalítico ha sido también investigado en procesos de pirólisis. En el estudio de Che y colaboradores [110] se comprobó la actividad catalítica de estos metales sobre la zeolita ZSM-5, observando contenidos en tolueno y xileno (en torno al 27 y 32 % (p/p), respectivamente) en el bio-oil equiparables a los obtenidos mediante la incorporación de otros metales de transición como el Fe o el Zn. Este trabajo recalca, además, la importancia de la carga de metal sobre el soporte, en función de la cual se acentúan las reacciones de craqueo, desoxigenación y cetonización. Asimismo, se observó que la presencia de Ce inhibe en cierto grado los mecanismos de oligomerización de los hidrocarburos ligeros, disminuyendo así la formación de compuestos pesados y, por lo tanto, la deposición de coque. Estos metales resultan menos abundantes en la naturaleza y, por lo tanto, tienen un mayor coste de adquisición, razón por la cual la investigación de procesos de pirólisis catalítica a partir de ellos está más limitada.

- **Metales nobles**. Algunos de los metales nobles más característicos son el Au, Pd, Ag o Pt, los cuales presentan propiedades interesantes debido a su alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, son más frecuentes de encontrar en estudios de hidropirólisis, los cuales se llevan a cabo en una atmósfera hidrogenante, con el objetivo de realizar un proceso in situ de producción y refino

del bio-oil a partir de biomasa. Estos metales tienen una alta capacidad de promover la reactividad del hidrógeno molecular, liberando protones que se asocian con los compuestos oxigenados de los vapores de pirólisis [111]. Al igual que los metales de tierras raras, presentan un alto coste, lo que condiciona su empleo en procesos a mayor escala.

▪ **Óxidos metálicos**. La incorporación de fases metálicas en forma de óxidos da lugar a la presencia tanto de centros ácidos de Lewis como de centros básicos. Los metales actúan como cationes con tendencia a aceptar electrones, mientras que los aniones de oxígeno tienen la capacidad de atraer protones. Debido a estas propiedades, compuestos tales como el MgO, Ga₂O₃ o ZnO impregnados sobre la superficie de la zeolita ZSM-5 han aportado resultados prometedores en la obtención de un bio-oil con bajo contenido en oxígeno y una deposición de coque más reducida [109]. En línea con esto, el grupo de Hernando [112] observó mediante la incorporación de ZrO₂ una modificación de la acidez global de la zeolita ZSM-5, disminuyendo la presencia de centros ácidos de Brønsted en favor de una mayor concentración de centros de Lewis. Como consecuencia, los ensayos de pirólisis catalítica de biomasa con el empleo de este catalizador dieron lugar a un mayor rendimiento de bio-oil, viéndose atenuados los mecanismos de craqueo, así como una concentración más baja de oxígeno y una menor formación de coque.

La presencia de poros de mayor diámetro en la zeolita ZSM-5 permitiría una mejor difusión de los compuestos de mayor tamaño presentes en los vapores de pirólisis, de modo que tendría lugar un menor grado de obstrucción de los canales internos de la zeolita. En los últimos años se han desarrollado diferentes métodos de preparación de zeolitas con una mayor presencia de mesoporos en su superficie, con el objetivo de mejorar la transferencia de materia entre los vapores de pirólisis y la superficie del catalizador. A modo de ejemplo, en el caso específico de la lignina, biopolímero constituido por compuestos aromáticos de gran complejidad molecular, la creación de poros de mayor diámetro permite una mayor conversión sobre los mismos [113]. Los métodos de generación de mesoporos y superficie externa sobre las zeolitas se dividen en dos tipos característicos:

▪ **Métodos post-síntesis**. Se basan en tratamientos aplicados sobre la zeolita ya sintetizada, tales como la desilicación o la desaluminización. La desilicación de la zeolita ZSM-5 se basa en la eliminación de silicio de la red tetraédrica mediante el contacto con una solución alcalina, como es el caso del NaOH. Por su parte, la

desaluminización provoca el efecto propio para el caso del aluminio, mediante aplicación de vapor a altas temperaturas o disolución en un medio ácido, provocando mediante este último la lixiviación del aluminio. Estos métodos de generación de mesoporosidad provocan cambios no sólo en la estructura final del catalizador, sino también en su acidez global [82].

▪ **Métodos pre-síntesis.** Estos métodos son aplicados durante la síntesis hidrotermal de las zeolitas. Algunos de estos son la exfoliación, apilamiento o silanización. La silanización consiste en la incorporación de organosilanos sobre las unidades protozeolíticas generadas durante la síntesis hidrotermal de la zeolita ZSM-5. Durante la cristalización, se forman nanocristales de menor tamaño que los obtenidos mediante la síntesis convencional, exhibiendo una mayor mesoporosidad intercrystalina [114].

El método de generación de mesoporosidad sobre la ZSM-5 es un factor altamente determinante sobre su actividad catalítica, ya que pueden verse afectados otros parámetros característicos como, en el caso de la desilicación y la desaluminización, la acidez global [82]. Las zeolitas con mesoporosidad incorporada se denominan de porosidad jerarquizada, las cuales ofrecen resultados muy prometedores en procesos de mejora de las propiedades del bio-oil obtenido a partir de la pirólisis de biomasa, ya que se ve mejorada la dispersión de los centros activos, así como su accesibilidad por parte de las moléculas voluminosas contenidas en los vapores de pirólisis [115].

II.5 PIRÓLISIS TÉRMICA Y CATALÍTICA DE BIOMASA A PRESIÓN

Una variable del proceso de pirólisis que ha sido escasamente estudiada en comparación con las ya mencionadas anteriormente es la presión, ya que la mayoría de las investigaciones realizadas en materia de pirólisis de biomasa se llevan a cabo a presión atmosférica. Los escasos estudios reportados hasta la fecha están enfocados en procesos tanto a vacío como, en menor medida, a presiones superiores a la atmosférica. Amutio y colaboradores [116] llevaron a cabo ensayos de pirólisis en vacío de madera de pino en un reactor de lecho eruptivo, a una presión de operación de 0,25 atm y temperaturas de 400 y 500 °C. La presión se establece mediante una bomba de vacío situada a continuación del sistema de condensación. Este trabajo reportó un rendimiento en bio-oil ligeramente superior al correspondiente a presión atmosférica, así como una menor producción de char. La separación de volátiles de la biomasa tiene lugar rápidamente gracias a la succión provocada por la bomba de vacío, de modo que el tiempo de residencia de estos vapores es reducido. Por lo tanto, las reacciones

secundarias derivadas de los volátiles, tales como mecanismos de craqueo, repolimerización, etc. se ven minimizadas, favoreciéndose la generación de fracción líquida.

La literatura científica actual muestra un reducido número de estudios de pirólisis de biomasa realizado a presiones moderadas o elevadas en atmósfera inerte. Xu y Li [117] llevaron a cabo ensayos de pirólisis térmica empleando serrín de pino en un rango de presiones de 0 – 5 MPa y una temperatura de 600 °C. En dicho estudio se incluyen los rendimientos globales de las fracciones de pirólisis, así como la composición molecular de los gases producidos y la elemental del bio-oil, poniendo de manifiesto la notable influencia de la presión sobre los productos de pirólisis y sus características. Con respecto a los resultados obtenidos a presión atmosférica, el incremento de presión a 5 MPa provocó una disminución del rendimiento en bio-oil, mientras que la generación de char y gases no condensables se vio favorecida. Esta variación provocó, asimismo, una notable reducción del contenido en oxígeno en el bio-oil. En línea con esta investigación, Ateş y colaboradores [118] llevaron a cabo un estudio de pirólisis de semillas de canola a presiones de 1, 5 y 10 bar y temperaturas de 400, 500 y 600 °C. En este trabajo se demuestra una clara influencia de la presión no sólo en la generación de los productos de pirólisis, sino también en la composición molecular de los mismos. El incremento de presión dio lugar a un mayor contenido en fenol, ácidos carboxílicos y furanos (expresado en % de área relativa determinada por GC-MS).

Resulta aún más escasa la literatura científica relativa al estudio de la influencia de la presión sobre la pirólisis catalítica de biomasa. Estudios recientes, como el de Ke y colaboradores [119] llevaron a cabo ensayos de co-pirólisis catalítica de polietileno y lignina en un pirolizador acoplado a un espectrómetro de gases – cromatógrafo de masas (Py/GC–MS), empleando una zeolita ZSM-5 como catalizador en un rango de presiones de 1 – 8 bar en atmósfera de nitrógeno. En dicho estudio se aportó información sobre la composición de los volátiles generados durante el proceso, destacando un contenido del 70,94 % de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX), expresado en % de área relativa determinada por GC-MS.

Por consiguiente, un estudio en profundidad basado en el efecto de la presión sobre el proceso de pirólisis de biomasa puede contribuir a los siguientes aspectos:

- Mejorar la versatilidad del proceso de pirólisis. El efecto de diversas variables de operación, tales como la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula de la biomasa, el tiempo de residencia, etc. ha sido ampliamente

reportado en la literatura. Conocer en profundidad el efecto de la presión permite ampliar el rango de condiciones de operación a implementar en este proceso.

- Desarrollo de nuevas rutas para la producción de productos químicos de interés. Dado que el efecto de la presión tiene repercusión no sólo en los rendimientos de pirólisis, sino también en su composición, la posible obtención de productos químicos de alto valor añadido puede verse en la pirólisis a presión una nueva alternativa para su producción.

- Desarrollo de instalaciones avanzadas que permitan el acoplamiento de la pirólisis con el refino del bio-oil mediante procesos como HDO. Estos dos procesos se llevan a cabo generalmente en sistemas independientes, por lo que se requiere de un almacenamiento y transporte de bio-oil. Dada la inestabilidad térmica de este producto, es complicado mantenerlo exento de reacciones no deseadas antes de ser sometido a tratamientos de mejora de sus propiedades. De esta manera, la combinación de procesos de pirólisis y HDO permitiría tener un sistema completo de producción en continuo de biocombustibles a partir de biomasa. El acoplamiento de ambos procesos supone un importante reto desde un punto de vista ingenieril.

No obstante, hay numerosas publicaciones en la literatura científica referentes a procesos en los que se emplea hidrógeno a presión como atmósfera de pirólisis, denominándose por lo tanto hidropirólisis. Este gas puede emplearse puro o diluido en otro gas inerte, como es el caso del nitrógeno. La presión parcial de hidrógeno puede oscilar entre 1 y 30 bar, si bien en ciertos estudios se han llegado a emplear presiones de hasta 50 bar [120]. Asimismo, las temperaturas de operación suelen ser de 350 – 650 °C, estableciéndose en la mayoría de los estudios aquellas que permitan maximizar la producción de bio-oil, con el objetivo de obtener un alto rendimiento en hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Este proceso ha sido también estudiado en presencia de catalizador, siendo algunos de los más utilizados la zeolita ZSM-5 como soporte empleando fases metálicas de Ni, Co y Pt, entre otras, así como alúmina y materiales mesoporosos como el MCM-41 [121]. Dada la alta actividad desoxigenante del hidrógeno, el proceso de hidropirólisis permite obtener bio-oils con altos rendimientos y bajo contenido en oxígeno. Sin embargo, la necesidad de establecer altas presiones de hidrógeno para que resulte efectivo encarece considerablemente los costes de operación, dificultando su implantación a escala comercial.

III. OBJETIVOS

La revisión del estado del arte en el estudio de las diversas variables de operación sobre la pirólisis de biomasa y su influencia sobre los productos de reacción pone de manifiesto el interés científico en estudiar el efecto de la presión. La posibilidad de ampliar el conocimiento existente sobre la pirólisis de biomasa, descubrir nuevas rutas de producción de compuestos de interés comercial o progresar en el desarrollo de futuras instalaciones más eficientes en la producción de biocombustibles justifica la presente Tesis Doctoral. Por ello, el objetivo principal de la misma es determinar el efecto de la presión de operación sobre la pirólisis de biomasa lignocelulósica, extendiendo este estudio a los productos de reacción y la composición molecular y elemental de los mismos.

Para cumplir con el objetivo general de la presente Tesis Doctoral, se proponen varios objetivos específicos, los cuales se exponen a continuación:

1. Estudio del efecto de la presión sobre los productos principales de la pirólisis térmica de biomasa.
2. Evaluación de la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 en pirólisis catalítica de biomasa a presión.
3. Estudio de la modulación de la acidez y basicidad en materiales zeolíticos modificados mediante fases metálicas y de su actividad en la pirólisis catalítica de biomasa a presión.
4. Aplicación de catalizadores zeolíticos modificados con diferente accesibilidad, tipo de acidez y distribución atómica en la red cristalina sobre la pirólisis catalítica de biomasa a presión.
5. Estudio de las principales rutas de reacción involucradas en la conversión catalítica de los vapores generados durante la pirólisis de biomasa. En este caso, se analizará el efecto de la presión en la pirólisis catalítica de los biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica, esto es, celulosa, hemicelulosa y lignina.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.1 CATALIZADORES Y PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

Algunos de los catalizadores empleados en la presente Tesis Doctoral fueron adquiridos a una casa comercial o proporcionados por el grupo de investigación del Departamento de Química Física y Macromolecular de la “Charles University” (Praga). A continuación, se enumeran los catalizadores y reactivos utilizados en la presente Tesis Doctoral.

Tabla IV.1. Catalizadores adquiridos a través de casa comercial y grupo de investigación.

Reactivo	[Si/Al] _{MOL}	[Si/Ga] _{MOL}	Proveedor
Zeolita ZSM-5 nanocrystalina	42	-	Clariant
Zeolita Ga-MFI laminar	-	25	Charles University
Zeolita Ga-MFI nanoesponja	-	40	Charles University
Zeolita Al-MFI laminar	23	-	Charles University
Zeolita Al-MFI nanoesponja	38	-	Charles University

Tabla IV.2. Reactivos empleados en la síntesis y caracterización de catalizadores zeolíticos modificados.

Reactivo	Pureza	Casa comercial	Fórmula
Nitrógeno	≥ 99,99 % p/p	Nippon Gases	N ₂
Helio/dióxido de carbono	95 %/5 % p/p	Nippon Gases	He/CO ₂
Etanol absoluto	≥ 99 % p/p	Scharlab	CH ₄ O
Agua desionizada	-	Mili-Q	H ₂ O
Piridina	99,8 % p/p	Sigma-Aldrich	C ₅ H ₅ N
Acetilacetato de zirconio (IV)	97 % p/p	Sigma-Aldrich	Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄
Oxiacetilacetato de Titanio (IV)	90 % p/p	Sigma-Aldrich	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ Ti
Cloruro de estaño (II) dihidratado	> 98 % p/p	Acros	SnCl ₂ · 2 H ₂ O
Nitrato de magnesio hexahidratado	99 % p/p	Sigma-Aldrich	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O
Nitrato de calcio tetrahidratado	99 % p/p	Sigma-Aldrich	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O
Cloruro de potasio	≥ 99 % p/p	Scharlab	KCl

Tabla IV.3. Reactivos empleados en los ensayos de pirólisis y el análisis de productos.

Reactivo	Pureza	Casa comercial	Fórmula
Nitrógeno	≥ 99,99 % p/p	Nippon Gases	N ₂
Helio	≥ 99,99 % p/p	Nippon Gases	He
Argón	≥ 99,99 % p/p	Nippon Gases	Ar
Aire sintético	99,99 % v/v p/p	Nippon Gases	N ₂ /O ₂
Etanol	≥ 99,9 % v/v p/p	Scharlau	C ₂ H ₆ O
Ciclohexanol	≥ 99,5 % v/v p/p	Labkem	C ₆ H ₁₂ O
HYDRANAL™ Composite 5 K		Honeywell Fluka	
HYDRANAL™ Medium K		Honeywell Fluka	
HYDRANAL™ Water Standard 10.0		Honeywell Fluka	
CHROMOSORB		Fischer Scientific	
Roble	-	ENCE	-
Celulosa	-	Sigma-Aldrich	-
Hemicelulosa	-	Biosynth-Carbosynth	-
Lignina	-	Tanovis	-

IV.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Durante la realización de los ensayos de pirólisis catalítica se emplearon diferentes catalizadores de estructura MFI y naturaleza zeolítica: ZSM-5 nanocristalina comercial, catalizadores sintetizados por el grupo de investigación del Departamento de Química Física y Macromolecular de la “Charles University” (Praga) y catalizadores zeolíticos modificados, empleando la propia zeolita ZSM-5 como soporte. Cabe destacar que la zeolita comercial se encuentra en forma protonada. Los métodos de preparación de estos últimos consisten en la impregnación húmeda de óxidos metálicos y en el intercambio iónico de potasio.

IV.2.1 Impregnación húmeda de óxidos metálicos

Se llevó a cabo la incorporación de óxidos de especies metálicas de transición (Zr y Ti), post-transición (Sn) y alcalinotérreos (Mg y Ca) en un 10 % (p/p) sobre la zeolita ZSM-5 mediante el método de impregnación húmeda. El procedimiento de preparación de estos materiales se describe a continuación para 10 gramos de zeolita como base de cálculo.

En cada tanda de impregnación se emplearon 10 ml de etanol por cada gramo de zeolita, lo que supuso un volumen de etanol de 100 ml. En primer lugar, se disolvió la cantidad de precursor correspondiente a un 5 % (p/p) del óxido metálico a impregnar en 100 ml de etanol. La *Tabla IV.4* muestra el peso molecular y las masas empleadas de cada sal inorgánica a partir de la cual se incorporaron los óxidos metálicos a la zeolita.

A continuación, se vertió la disolución en un matraz de fondo redondo, y se añadieron los 10 gramos de zeolita ZSM-5. Este matraz fue posteriormente acoplado a un rotavapor, en el que se estableció una velocidad de rotación de 200 rpm y una temperatura de 60 °C, provocando la eliminación de disolvente durante un tiempo total de 6 horas. Una vez cumplido este tiempo, se retiró el matraz del rotavapor y se introdujo en una estufa a 90 °C para su secado durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se repitió el proceso de impregnación introduciendo nuevamente la masa correspondiente a la incorporación de un 5 % (p/p) del óxido metálico. Tras un segundo proceso de secado, se sometió la muestra a un proceso de calcinación en mufla. La calcinación tuvo lugar mediante un calentamiento a 1,8 °C/min hasta 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 4 horas. Una vez finalizada la calcinación, se sometió a un peletizado, molturado y tamizado para obtener partículas en un rango de tamaño de 180 – 250 µm.

Tabla IV.4. Peso molecular y masa de los compuestos empleados en la impregnación húmeda de óxidos metálicos sobre la zeolita ZSM-5.

Precursor de óxido metálico	Peso molecular (g/mol g)	Masa de precursor (g) ^a
Acetilacetato de zirconio (IV)	487,66	2,15
Oxiacetilacetato de Titanio (IV)	262,08	1,92
Cloruro de estaño (II) dihidratado	225,63	0,90
Nitrato de magnesio hexahidratado	256,41	3,42
Nitrato de calcio tetrahidratado	236,15	2,22

^a Masa empleada en cada tanda de impregnación del 5 % (p/p).

IV.2.2 Incorporación de K mediante intercambio iónico

Además de los catalizadores obtenidos mediante impregnación húmeda de óxidos metálicos, se preparó un catalizador por intercambio iónico de los protones de la zeolita ZSM-5 con potasio. Para ello, se aplicó el procedimiento de Nicolaidis y colaboradores [122], según se describe a continuación.

Se incorporaron 10 gramos de zeolita ZSM-5 a una disolución acuosa 0,4 M de cloruro de potasio previamente preparada, empleándose un volumen de la misma de 100 ml. Esta mezcla fue introducida en un rotavapor, en el que se mantuvo a una velocidad de rotación de 200 rpm y una temperatura de 60 °C durante 6 horas. Posteriormente, la muestra sólida fue recuperada por centrifugación. Este procedimiento se realizó un total de tres veces. Una vez finalizada la incorporación del cloruro de potasio, la muestra fue lavada con agua destilada varias veces, y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Por último, el sólido fue calcinado a una velocidad de calentamiento de 1,8 °C/min

hasta alcanzar los 550 °C, temperatura que se mantuvo durante 5 horas. Por último, el catalizador fue peletizado, molturado y tamizado para obtener partículas en un rango de tamaño de 180 – 250 µm.

IV.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Los catalizadores empleados en la presente Tesis Doctoral fueron sometidos a diversas técnicas de caracterización, con el objetivo de comprobar la correcta incorporación de fases metálicas sobre el soporte zeolítico, así como determinar sus propiedades fisicoquímicas. A continuación, se detallan las técnicas empleadas.

IV.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva empleada para la caracterización de materiales cristalinos y con ordenamientos estructurales. Proporciona información sobre la presencia de estructuras y fases cristalinas, grado de cristalinidad, orientación y tamaño de los cristales, defectos estructurales, etc. Para determinar estas características en el material, se hace incidir un haz de rayos X. Este haz es generado por un tubo de rayos catódicos y, mediante un filtro, se genera una radiación monocromática, la cual incide sobre la muestra. El haz incidente interacciona con la estructura cristalina del material, de forma que la radiación es dispersada en todas direcciones. Esta radiación es captada por un detector, el cual registra la intensidad de la misma. Los materiales con un ordenamiento estructural presentan planos compuestos por átomos espaciados regularmente entre sí, lo que implica que la radiación incidente es difractada a un determinado ángulo. Por lo tanto, la acumulación de radiación difractada en el detector a un mismo ángulo genera una señal de mayor intensidad. El conjunto de las radiaciones dispersadas a diferentes ángulos de difracción forma un difractograma que es característico de cada material cristalino, lo que hace de éste su “huella dactilar”. La *Figura IV.1* muestra una representación básica de un difractómetro de rayos X.

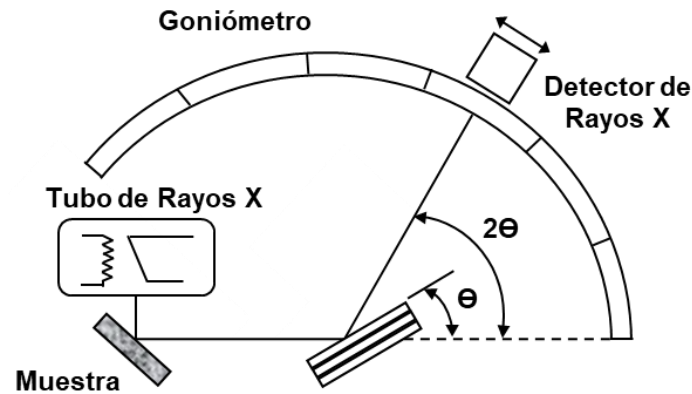


Figura IV.1. Esquema básico de un equipo de difracción de rayos X (adaptada de [123]).

De esta manera, los picos recogidos en el difractograma tienen una determinada altura, anchura y ángulo de difracción, correspondientes a las distintas fases cristalinas presentes en un material. Las regiones amorfas de un material provocan que la radiación incidente sobre ellas sea refractada sin crear un patrón característico, de modo que esta técnica es más propicia para la caracterización de sólidos cristalinos.

Para los análisis de DRX incluidos en la presente Tesis Doctoral, se empleó un difractómetro Philips PW 3040/00 X'Pert, mediante el cual se emitió una radiación Cu K- α con una longitud de onda de 1,5406 Å, operando a 45 kV y 40 mA. El rango de ángulos de difracción considerado en los análisis DRX fue de 5 – 90 °. En la *Figura IV.2* se muestra un patrón DRX típico de la estructura zeolítica MFI a modo de ejemplo.

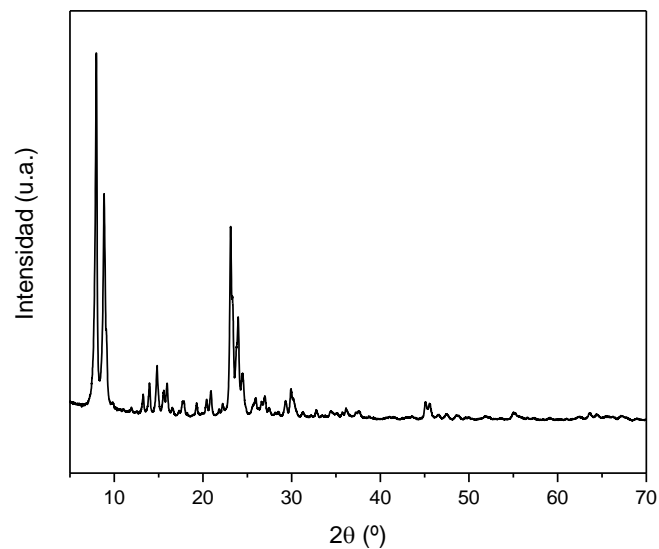


Figura IV.2. Difractograma de rayos X de la zeolita nanocrystalina ZSM-5.

IV.3.2 Fisisorción de gases

La fisisorción de gases consiste en una técnica de determinación de propiedades texturales aplicada generalmente sobre sólidos porosos. Se basa en la adsorción de un gas, denominado adsorbato, sobre un sólido, denominado adsorbente, a temperatura constante y a una presión relativa creciente. Los átomos de una superficie sólida presentan una deficiencia de enlaces químicos, la cual puede ser compensada al entrar en contacto con las moléculas de adsorbato mediante interacciones débiles de Van der Waals. Este fenómeno es conocido como adsorción física, la cual es un proceso exotérmico y favorable a bajas temperaturas. Por ello, los adsorbatos más recurrentes en estudios de fisisorción son el nitrógeno y el argón, a 77 y 87 K, respectivamente. Los ensayos de fisisorción incluidos en la presente Tesis Doctoral fueron realizados en un equipo AUTOSORB iQ de Quantachrome. La muestra a analizar fue previamente desgasificada a 300 °C durante 3 horas, y la isoterma de adsorción y desorción fue obtenida mediante la dosificación de N₂.

A partir de esta técnica se obtiene una isoterma de adsorción – desorción, en la cual se representa el volumen de gas adsorbido frente a la presión parcial de adsorbato. Mediante un adecuado tratamiento matemático sobre esta isoterma, es posible determinar características texturales del sólido, tales como la superficie específica, el volumen de poros o la distribución de tamaños de poro. La *Figura IV.3* muestra una isoterma típica de adsorción y desorción de N₂ a 77 K sobre una zeolita nanocristalina ZSM-5 con una relación molar Si/Al de 42.

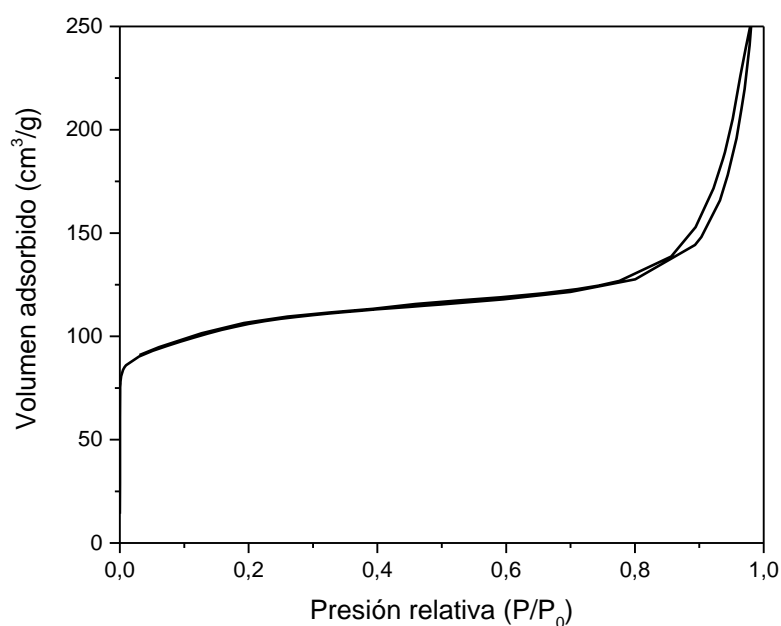


Figura IV.3. Isoterma de adsorción – desorción de la zeolita ZSM-5.

Una vez desgasificada la muestra, durante la dosificación de presiones relativas crecientes de adsorbato va teniendo lugar la cobertura de su superficie, de modo que inicialmente se forma una monocapa de moléculas gaseosas, así como el llenado de los microporos. Posteriormente, conforme va aumentando la presión de gas, se van incorporando moléculas adicionales sobre las ya adsorbidas, dando lugar a la generación de multicapas. En el interior de los mesoporos, las multicapas van reduciendo paulatinamente el espacio disponible, hasta que se produce el llenado completo de los mismos. Este fenómeno se conoce como condensación capilar. A altas presiones relativas se produce la cobertura total de la partícula porosa, así como la ocupación de los espacios interparticulares.

Para la determinación de la superficie específica del sólido, generalmente se recurre al modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), que se aplica para el rango de presiones relativas de 0,05 – 0,15. No obstante, presenta la limitación de subestimar el valor de esta superficie debida a la presencia de microporos [124].

Para la determinación del volumen de mesoporos y la superficie externa, se empleó el método t-plot (Figura IV.4), el cual considera el espesor de la capa de gas adsorbido a diferentes presiones relativas (t). La determinación de este espesor se basó en el modelo de Harkins-Jura, según se representa en la Ecuación 1, en un rango de presiones relativas de 0,1 – 0,75. De esta manera, se representó el volumen de gas adsorbido con respecto al mismo, y se realizó un ajuste lineal comprendido entre la región de la formación de monocapa y la de condensación capilar. La pendiente y la ordenada en el origen de la recta resultante permiten determinar la superficie la externa y el volumen de microporos de la muestra, respectivamente.

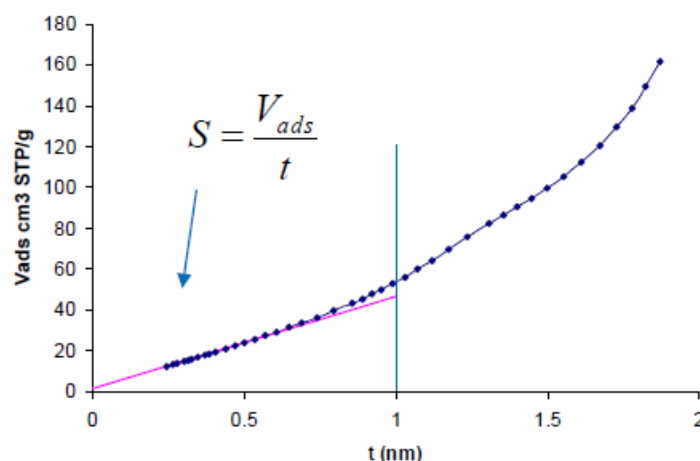


Figura IV.4. Curva empleada para el cálculo de superficie externa mediante el método t-plot.

$$t = 0,1 \cdot \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{1/2} \quad [1]$$

IV.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la emisión de un haz de electrones sobre una muestra, con la que interaccionan y generan diversas señales que son recogidas por una serie de detectores. Estas señales son, a su vez, transformadas para dar lugar a una imagen de alta definición. Esta técnica de microscopía permite obtener información sobre la forma, textura y topografía de la muestra, e incluso puede desvelar detalles de su composición elemental. Para el caso de materiales cristalinos, se puede determinar el tamaño de cristal y la distribución de las distintas fases cristalinas.

Los equipos de microscopía electrónica de barrido disponen de un filamento que genera el haz de electrones a incidir sobre la muestra. El microscopio contiene diferentes detectores en función de los electrones cuya señal se pretende detectar. Los detectores de electrones dispersados captan la energía de los electrones secundarios generados en el material por acción del haz incidente. Por otro lado, los detectores de electrones retrodispersados captan la energía de aquellos que se liberan cuando el haz choca frontalmente con el núcleo del átomo de la muestra, de modo que repelen electrones en sentido contrario a la dirección del haz. También se dispone de un detector para la emisión de energía dispersiva de rayos X (X-EDS) que pueda tener lugar en la superficie del material. Esta radiación es característica de cada elemento presente en la muestra, de modo que permite obtener información sobre la composición atómica de la misma. La *Figura IV.5* muestra un diagrama con los principales elementos que componen un microscopio SEM típico. El equipo empleado en la obtención de imágenes incluidas en la presente Tesis Doctoral es un microscopio de barrido de emisión de campo de alta resolución JEOL JSM-7900F, operando a un voltaje comprendido entre 1 y 30 kV. Por su parte, la *Figura IV.6* incluye imágenes típicas obtenidas por SEM de la zeolita ZSM-5 a diferentes resoluciones.

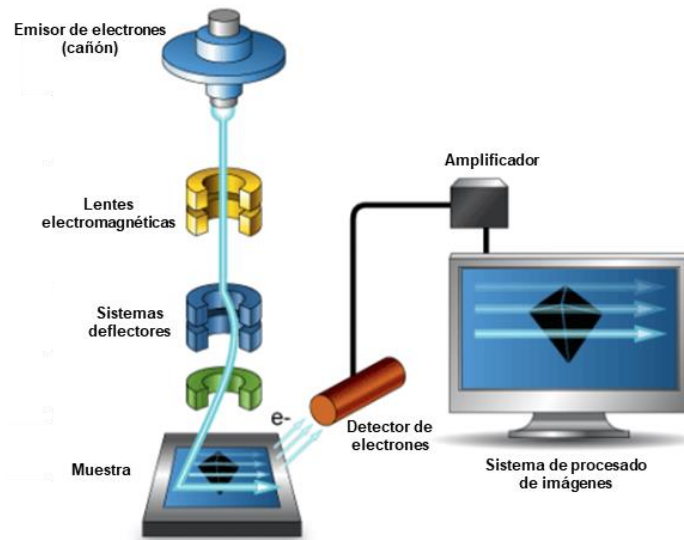


Figura IV.5. Diagrama simplificado de los componentes de un microscopio SEM (adaptado de [125]).

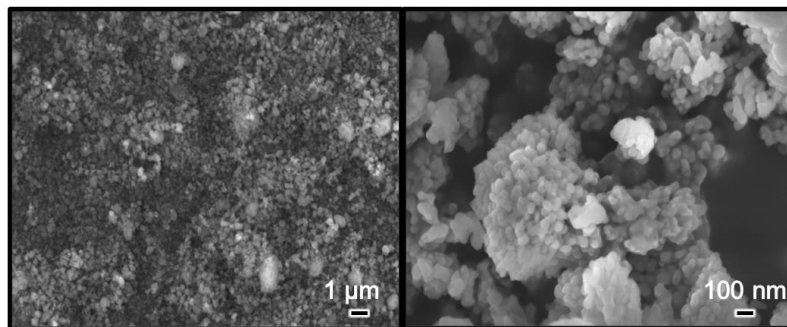


Figura IV.6. Imágenes SEM obtenidas a partir de una zeolita nanocrystalina ZSM-5.

IV.3.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier empleando piridina como molécula sonda (Pir-FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) se emplea para obtener información sobre la estructura y composición molecular de multitud de sustancias químicas. Esta técnica se basa en la incidencia de radiación infrarroja sobre la muestra a analizar, ya que esta radiación es absorbida a frecuencias equiparables a las energías vibracionales de la mayoría de los enlaces que componen las moléculas. De esta manera, durante un análisis FTIR se registran unas bandas de absorción de frecuencias e intensidades que son características para determinadas moléculas. La radiación generada por una fuente se hace pasar por un interferómetro, el cual la modifica para poder medir con precisión las longitudes de onda de la misma. Posteriormente, el haz de luz atraviesa la muestra, y ésta absorbe parte de su energía, mientras que la radiación restante es recibida por un detector que la transfiere a un sistema de procesado de datos. En esta etapa se realiza la correspondiente transformación

matemática de Fourier para conocer la frecuencia a la que se producen las diferentes bandas de absorción de radiación infrarroja y crear el espectro correspondiente.

En la presente Tesis Doctoral, esta técnica fue empleada para determinar la presencia y fortaleza de centros ácidos de Lewis (C_L) y Brønsted (C_B) en diversos materiales zeolíticos. Para ello, se empleó una molécula sonda de naturaleza básica, como es el caso de la piridina. Debido a su basicidad, muestra una alta capacidad de adsorción sobre los diferentes centros ácidos de los materiales a analizar, siendo detectadas estas interacciones a frecuencias específicas. Las bandas que se obtienen en el rango de 150 – 250 °C corresponden a centros ácidos débiles, las correspondientes a 250 – 350 °C a centros de fortaleza media y las obtenidas a 350 – 450 °C son de fortaleza alta. Estas bandas pueden correlacionarse con la concentración de centros ácidos a partir de sus coeficientes molares de extinción, que son de 2,22 $\text{cm}/\mu\text{mol}$ y 1,67 $\text{cm}/\mu\text{mol}$ para los centros de Lewis y Brønsted, respectivamente [126].

El equipo empleado para la determinación de los centros ácidos de Lewis y Brønsted fue un JASCO-4600 equipado con un detector TGS. Las muestras se prepararon en forma de pastillas con una densidad de 7 – 35 mg/cm^2 , las cuales se activaron mediante un pretratamiento a 4 mbar y 525 °C durante una hora. Posteriormente se introdujo la piridina a 150 °C, dejando la celda estanca durante 25 min. Para la desorción térmica de la molécula sonda a vacío a 150 °C, 250 °C, 350 °C y 450 °C se estableció una rampa de 10 °C/min, aplicando una isoterma de 25 minutos a cada temperatura antes de cada medida. Los espectros de FTIR fueron medidos con una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 4000 – 400 cm^{-1} .

Según lo reportado en la literatura científica [127], las bandas de absorción correspondientes a C_L se encuentran a frecuencias de 1448, 1456 y 1620 cm^{-1} , mientras que las de los C_B están situadas en 1544 y 1635 cm^{-1} . Asimismo, es frecuente encontrar bandas correspondientes a interacciones tanto de centros de Lewis como de Brønsted en torno a los 1488 cm^{-1} . La *Figura IV.7* muestra un espectro de FTIR típico de la zeolita ZSM-5 empleando piridina como molécula sonda.

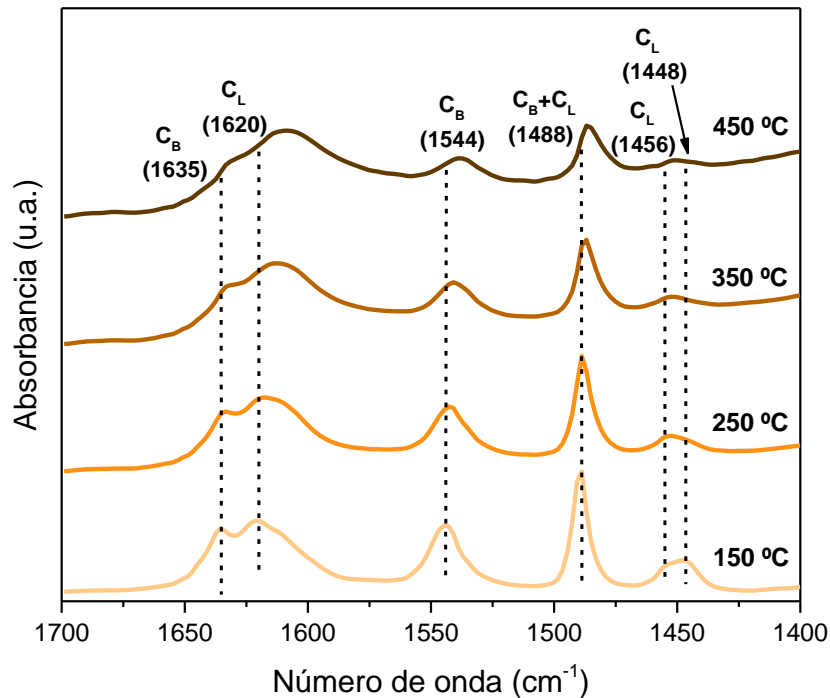


Figura IV.7. Espectro de absorción de radiación infrarroja empleando piridina como molécula sonda sobre una muestra de zeolita nanocristalina ZSM-5 (42) a 150, 250, 350 y 450 °C.

IV.3.5 Desorción de CO₂ a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica experimental empleada para determinar la naturaleza ácido/base de superficies sólidas, en la que se adsorbe inicialmente un gas, para posteriormente ser desorbido mediante un incremento paulatino de temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura a la que se produce la desorción del gas, mayor será la fortaleza del centro ácido o básico en cuestión. Para determinar la presencia de centros básicos en la superficie de la muestra se emplea CO₂ como molécula sonda. De este modo, la cantidad de CO₂ desorbido en cada estudio permitirá determinar la concentración de centros básicos. El equipo empleado para esta técnica de caracterización fue un Autochem 2920 de Micromeritics equipado con un detector TCD.

Las condiciones de análisis por TPD de CO₂ establecidas en la presente Tesis Doctoral fueron las siguientes:

- Desgasificación e inertización de la muestra a 350 °C con una rampa de 10 °C/min de He a un caudal de 50 ml/min.
- Enfriamiento hasta 50 °C.

- Saturación de la muestra a 50 °C con una corriente de 50 ml/min de He y CO₂ con un 5 % (v/v) de este último.
- Eliminación de CO₂ fisisorbido mediante una corriente de 50 ml/min de He a 50 °C durante 30 minutos.
- Desorción de CO₂ mediante una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta 550 °C con una corriente de He de 50 ml/min.

En la *Figura IV.8* puede observarse la curva típica descrita por un proceso de desorción química de CO₂ sobre la superficie del catalizador MgO/ZSM-5.

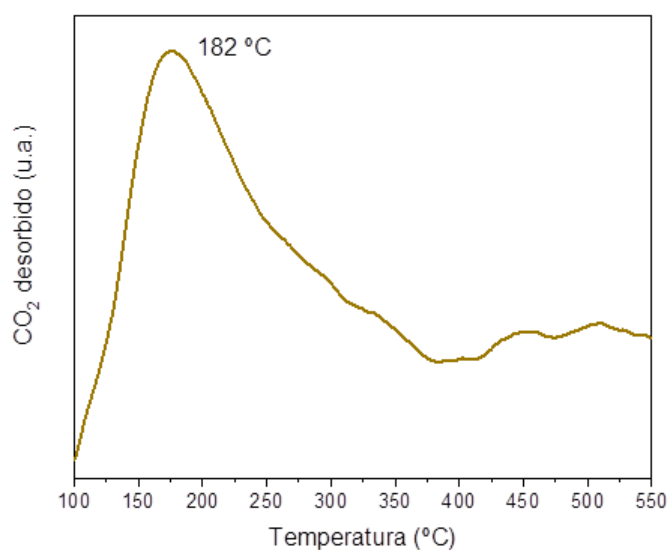


Figura IV.8. TPD-CO₂ de MgO/ZSM-5.

IV.4 ENSAYOS DE PIRÓLISIS A PRESIÓN

Los ensayos de pirólisis incluidos en la presente Tesis Doctoral fueron realizados con el objetivo de estudiar el efecto de diferentes variables de operación, tales como la materia de partida, el catalizador, la relación másica catalizador/biomasa C/B y la presión de operación. Las condiciones de temperatura y caudal de gas inerte se mantuvieron constantes en todos los experimentos. En la *Tabla IV.5* se muestran los principales bloques de reacción y las variables de operación estudiadas en los capítulos de *Resultados y Discusión*.

Tabla IV.5. Procesos y variables de operación estudiadas en la presente Tesis Doctoral.

Resultados y Discusión	Proceso	Variables estudiadas
Capítulo 1	Pirólisis térmica	Presión
Capítulo 2	Pirólisis catalítica con catalizador comercial	Presión y relación C/B
Capítulo 3	Pirólisis catalítica con catalizadores de acidez modificada	Presión y tipo de catalizador
Capítulo 4	Pirólisis catalítica con catalizadores de basicidad modificada	Presión y tipo de catalizador
Capítulo 5	Pirólisis catalítica con catalizadores de morfología y composición modificadas	Tipo de catalizador
Capítulo 6	Pirólisis catalítica con catalizador comercial	Presión, relación C/B y materia de partida

IV.4.1 Instalación experimental

Los ensayos de pirólisis fueron realizados en un sistema experimental como el que se representa en la *Figura IV.9*. Dicho sistema consta principalmente de una línea de alimentación de gas de arrastre, un depósito de almacenamiento de biomasa, un reactor de lecho fijo, un sistema de condensación y otro de recolección de gases no condensables. Se empleó nitrógeno (N_2) como gas de arrastre para asegurar una atmósfera inerte en el medio de reacción. El caudal de N_2 se reguló por medio de un controlador de flujo másico (MFC), estableciéndose un valor de 200 Nml/min, tanto para minimizar el contenido en oxígeno en el interior del sistema como para la realización de cada experimento. La línea de gas se dividió en dos tramos para inertizar por separado el tanque de almacenamiento de biomasa y el sistema de reacción. La presión de ambas secciones fue medida por dos manómetros situados a la entrada del tanque de almacenamiento y a la salida del sistema de condensación, respectivamente. El tanque de almacenamiento se encuentra conectado a un reactor de 3/4 " de diámetro y 400 mm de longitud. El reactor fue calentado por acción de un horno de dos zonas con el que se reguló la temperatura en la zona de generación de char (zona térmica) y en la de tratamiento catalítico de los vapores de pirólisis (zona catalítica). Se insertaron dos termopares a diferentes alturas en el interior del reactor para medir la temperatura en dichas secciones.

La salida del reactor conecta con un depósito sumergido en un baño de hielo para permitir la condensación de volátiles y la recolección del bio-oil. La presión en el sistema fue regulada por medio de una válvula de regulación trasera (Back Pressure Regulator, BPR) que se situó a continuación del sistema de condensación, de forma que cuando se genera un caudal adicional al del gas portador debido a la formación de los vapores de pirólisis, esta válvula regula el flujo para mantener una presión de operación constante durante todo el experimento. A la salida de la BPR se situó una trampa de retención de humedad, que consiste en un tubo de 1/2 " relleno con un lecho de partículas de perclorato de magnesio ($Mg(ClO_4)_2$). Esta sustancia tiene una alta porosidad y capacidad de retención de agua. Por último, en el tramo final de la instalación se colocaron dos totalizadores, alimentados en paralelo mediante una válvula de 3 vías, e inicialmente llenos de agua. Durante un ensayo típico, se alimenta al interior de estos totalizadores los gases no condensables generados durante la pirólisis, y el agua que contienen se desaloja por la parte inferior de los mismos en una probeta de 2000 ml, de forma que el volumen de agua recogido es igual al volumen de gases recolectado.

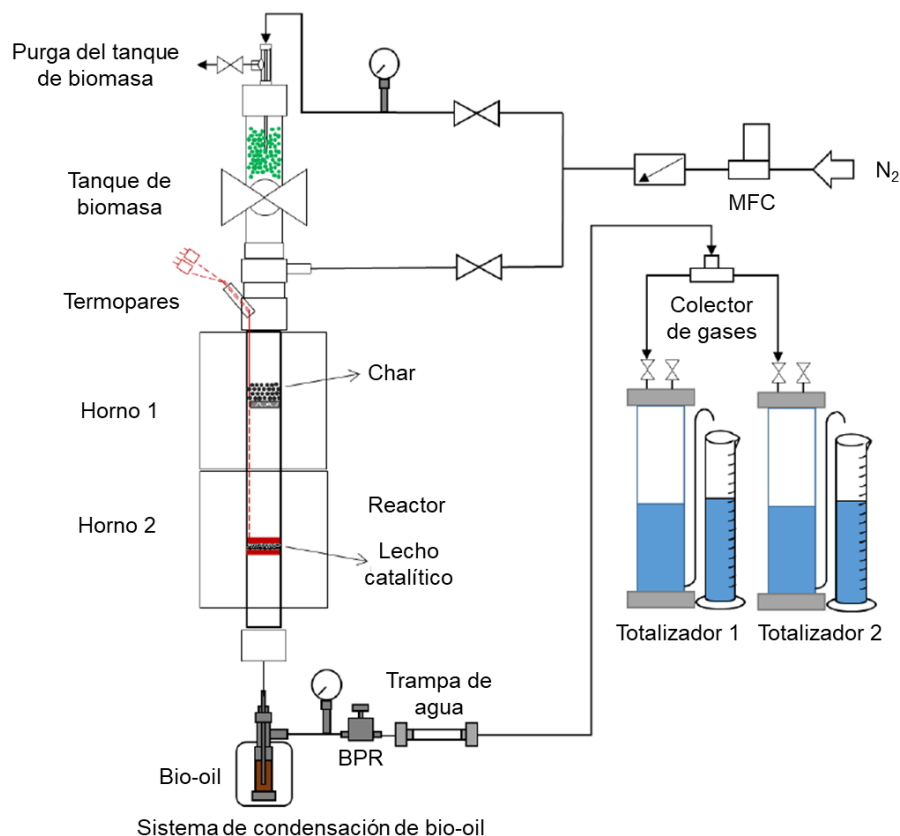


Figura IV.9. Esquema de la instalación experimental utilizada en los ensayos de pirólisis.

En un experimento típico se carga una masa de biomasa de 5 gramos en el tanque de almacenamiento y la cantidad de catalizador requerida en el reactor en función de la relación C/B establecida. Una vez sellado e inertizado el sistema, se establecen las condiciones deseadas de temperatura (500 °C en la zona térmica y 450 °C en la zona catalítica), caudal (200 Nml/min) y presión (1 ó 10 bar según el experimento en cuestión).

IV.4.2 Análisis de productos

A partir de los ensayos de pirólisis realizados se obtuvieron 4 productos principales: char, bio-oil, gases no condensables y coque (en el caso de los ensayos catalíticos). Estos productos fueron sometidos a diversas técnicas analíticas con objeto de obtener una información completa de su composición. A continuación, se detallan las técnicas empleadas, así como el procedimiento de análisis, calibración y cálculos realizados:

IV.4.2.1. Análisis elemental

Se empleó un analizador micro-elemental Thermo Scientific para la determinación del contenido en C, H, N y S en muestras de biomasa, char y bio-oil. El contenido en O de las mismas se calculó por diferencia a partir de las concentraciones del resto de elementos.

El análisis elemental permitió determinar el poder calorífico superior (PCS) de los diferentes productos de pirólisis mediante la ecuación empírica desarrollada por Channiwala y Parikh [128] (*Ecuación 2*), la cual se ha empleado de manera recurrente en la literatura científica para productos sólidos, líquidos y gaseosos.

$$PCS = 0,341 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot \text{Cenizas} \quad [2]$$

Donde el PCS se expresa en MJ/kg de producto y C, H, S, O, N y Cenizas son las concentraciones de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas, respectivamente, expresadas en % (p/p).

IV.4.2.2. Termogravimetría (TG)

Se realizó un análisis termogravimétrico sobre las muestras de biomasa, char y coque. El equipo empleado para ello fue un analizador NETZSCH STA449. En un análisis típico se introduce una cantidad de muestra en torno a 10 – 25 mg en un crisol. Las muestras de biomasa y char fueron analizadas en atmósfera de argón para la determinación del contenido en materia volátil, mientras que las muestras de catalizador tras ser usado en

reacción fueron analizadas en aire para conocer la cantidad de coque depositado en su superficie. Las condiciones de operación del analizador termogravimétrico fueron las siguientes:

- Temperatura inicial: 40 °C
- Velocidad de calentamiento: 10 °C/min
- Temperatura final: 900 °C
- Tiempo de mantenimiento de la temperatura final: 30 min
- Caudal de gas: 80 ml/min

En la *Figura IV.10* se muestra un análisis termogravimétrico típico de un catalizador empleado en pirólisis catalítica de biomasa de roble, en el que se representa la evolución de masa de la muestra con la temperatura, así como su derivada (DTG).

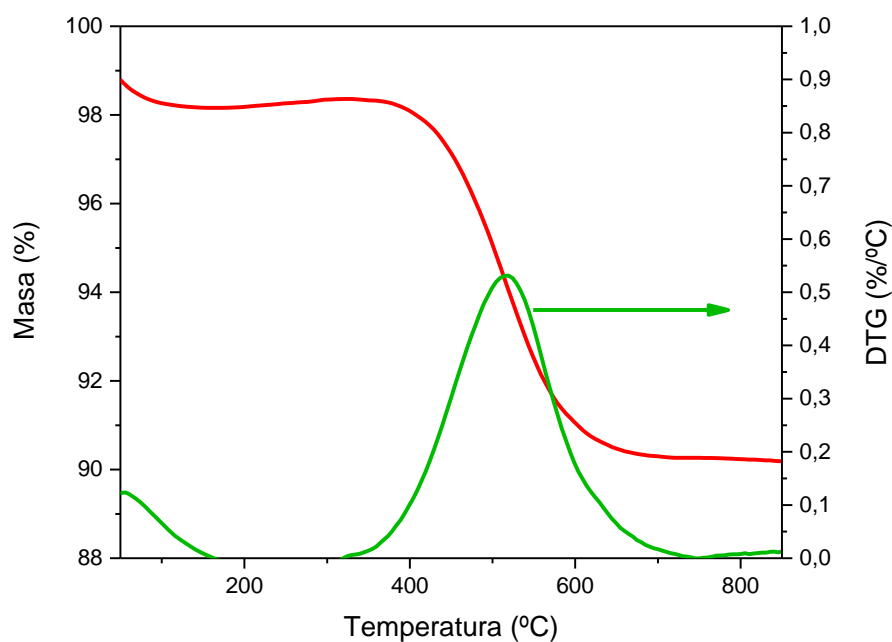
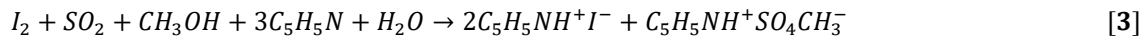


Figura IV.10. Análisis termogravimétrico del coque obtenido en la pirólisis catalítica de roble a 1 bar con zeolita ZSM-5 (42) y relación C/B de 0,3.

IV.4.2.3. Valoración de Karl-Fischer

El contenido en agua de las fracciones líquidas obtenidas tras las reacciones de pirólisis se determinó mediante valoración Karl-Fischer. Esta valoración se fundamenta en la reacción entre un reactivo (HYDRANAL™ Composite 5 K) y el agua contenida en la muestra a analizar. El reactivo de Karl-Fischer está compuesto por yodo, SO₂ y una base (normalmente piridina o imidiazol), disueltos en un alcohol, siendo el más habitual

metanol anhidro. En la *Ecuación 3* se muestra la reacción involucrada en esta valoración empleando piridina como base:



Así, el agua reacciona con el reactivo de Karl-Fischer hasta que se consume en su totalidad, y se detecta iodo libre en la disolución. Se empleó un valorador volumétrico compacto Karl-Fischer Mettler-Toledo V20S para realizar las determinaciones de contenido en agua en las muestras de bio-oil. Conviene resaltar que la mayoría de los bio-oils obtenidos en los ensayos de pirólisis presentaron dos fases, una orgánica y una acuosa, de modo que se realizó la separación de las mismas previa a su análisis. La fase orgánica no mostró en ningún caso un contenido significativo de agua, de modo que la totalidad del rendimiento de este subproducto procedió de la fase acuosa.

IV.4.2.4. Cromatografía de gases por μ -GC

La cromatografía de gases consiste en la identificación de especies moleculares gaseosas a partir de su grado de afinidad con una columna cromatográfica (también denominada fase estacionaria). Los componentes de la corriente gas son calentados en la unidad de inyección del equipo de cromatografía, y son transportados a lo largo de la columna con la ayuda de un gas portador (denominado fase móvil), siendo éste normalmente helio o nitrógeno. Durante el recorrido de los compuestos, éstos se van separando entre sí antes de alcanzar la salida de la columna, en la cual se encuentra un detector que se encarga de su identificación y cuantificación. El tiempo transcurrido entre la inyección de la muestra y la salida al detector (también denominado tiempo de elución) es característico de cada compuesto.

En la presente Tesis Doctoral, la determinación de la composición molecular de los gases no condensables fue realizada mediante un cromatógrafo μ -GC Agilent CP-4900 equipado con dos canales cromatográficos: una columna Molsieve de 5 Å y una P-PoraPLOT Q. El detector integrado en este equipo es un TCD, empleando helio como gas portador. Este equipo fue calibrado a partir de mezclas gaseosas con la siguiente distribución de compuestos: N₂, O₂, H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈ y C₄H₁₀.

IV.4.2.5. Cromatografía de Gases-Espectroscopía de Masas (GC-MS)

La cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas permite identificar y determinar la concentración másica de compuestos moleculares presentes en muestras

gaseosas y líquidas. Una vez separados los componentes de la muestra en la columna cromatográfica, se someten a bombardeo con un haz de electrones generado por una fuente de ionización, lo que provoca la eliminación de electrones en las moléculas y la generación de cationes. A continuación, los cationes resultantes son sometidos a un campo magnético generado por el analizador de masas, que desvía su trayectoria durante su recorrido hasta el detector. El grado de desviación de dichas trayectorias depende de la masa y la carga de cada ion. Por lo tanto, los iones de menor masa y mayor carga sufrirán una mayor alteración en su trayectoria. El detector mide el número de iones que no han sido deflectados. El espectro obtenido a partir de la relación masa/carga (m/z) es característico para cada compuesto, lo que facilita su identificación y cuantificación.

La composición molecular del bio-oil se determinó a partir de un GC-MS Agilent 5977B. Para la detección e identificación de picos en el cromatograma de las muestras, se implementó un método de análisis con las siguientes especificaciones:

- Programa de temperaturas: Isotherma inicial de 40 °C durante 3 minutos, calentamiento a 3 °C/min hasta 70 °C y posterior isoterma de 10 min, y calentamiento a 5 °C/min hasta 220 °C e isoterma de 12 minutos.
- Relación señal/ruido: 5 %.
- Mínimo peso molecular identificado: 20 g/mol.
- Mínimo factor de coincidencia: 70.
- Librería de identificación de compuestos: NIST.

Las áreas de cada uno de los picos obtenidos en los cromatogramas fueron convertidas a concentraciones másicas mediante la aplicación de rectas de calibración realizadas para los compuestos incluidos en la Tabla IV.7. La selección de estos compuestos se basó en su presencia en proporciones mayoritarias dentro de diferentes familias moleculares: ácidos carboxílicos (AC), oxigenados ligeros (LO), furanos (FUR), oxigenados aromáticos (O-AR), monoaromáticos (M-AR), poliaromáticos (P-AR) y azúcares (SUG). Para la elaboración de las rectas de calibrado se preparó una disolución con cada uno de estos compuestos en 10 ml de etanol. Se introdujo, además, ciclohexanol como patrón interno en una concentración de 1000 ppm. Se elaboraron las siguientes diluciones para cada uno de los compuestos calibrados: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 ppm. En las rectas de calibrado se representa en el eje de abscisas un factor relativo (FR) calculado como la razón entre el área obtenida por el compuesto calibrado y el área del patrón interno obtenidas por GC-MS. El eje de

ordenadas representa la concentración conocida del compuesto calibrado para cada dilución. De este modo, la pendiente de la recta obtenida en la calibración constituye el factor de respuesta para aplicar a las muestras de los ensayos de pirólisis. En la *Tabla IV.6* se muestran los factores de respuesta obtenidos a partir de las calibraciones de los compuestos anteriormente mencionados.

Tabla IV.6. Compuestos calibrados en GC-MS y sus correspondientes factores de respuesta.

Compuesto	Factor de respuesta (FR)
Ácido acético	$3,20 \cdot 10^{-3}$
2,2-dietoxipropano	$1,17 \cdot 10^{-3}$
2-ciclopenten-1-ona	$1,52 \cdot 10^{-3}$
Furfural	$1,29 \cdot 10^{-3}$
Fenol	$1,06 \cdot 10^{-3}$
Guaiacol	$7,20 \cdot 10^{-4}$
p-cresol	$6,40 \cdot 10^{-4}$
Siringol	$9,84 \cdot 10^{-4}$
3,4,5-trimetoxitolueno	$7,33 \cdot 10^{-4}$
Tolueno	$6,03 \cdot 10^{-4}$
p-xileno	$6,35 \cdot 10^{-4}$
1,2,4-trimetilbenceno	$4,19 \cdot 10^{-4}$
Naftaleno	$3,98 \cdot 10^{-4}$
Levoglucosano	$1,50 \cdot 10^{-3}$

Se aplicó el factor de respuesta de los compuestos calibrados en las muestras de bio-oil según el modo descrito en la *Ecuación 4*.

$$C_i = A_i \cdot \frac{FR}{A_{PI}} \quad [4]$$

Siendo:

- C_i la concentración másica del compuesto i , expresada en % (p/p).
- A_i el área determinada por GC-MS del compuesto i , expresada en unidades arbitrarias.
- A_{PI} el área determinada por GC-MS de patrón interno, expresada en unidades arbitrarias.
- FR el factor de respuesta del compuesto calibrado. Este factor resulta de la pendiente del ajuste lineal realizado en la representación de la

concentración de compuesto i con respecto al factor relativo, de modo que el FR se determina según la *Ecuación 5*.

$$FR = \frac{C_{ic}}{A_{ic}/A_{PIC}} \quad [5]$$

Siendo:

- C_{ic} la concentración del compuesto i en la recta de calibración, expresada en % (p/p).
- A_{ic} el área del compuesto i en la recta de calibración, expresada en unidades arbitrarias.
- A_{PIC} el área del patrón interno en la recta de calibración, expresada en unidades arbitrarias.

Es importante aclarar que la concentración determinada de este modo es aquella correspondiente a la muestra analizada por GC-MS. Dicha muestra resulta de diluir el bio-oil obtenido de los ensayos de pirólisis en etanol a una razón másica 1/10. Además de esto, hay que tener en cuenta el contenido en agua presente en la muestra. Por ello, a partir de la *Ecuación 6* se determinó la concentración real en el bio-oil en base libre de agua (bio-oil*):

$$C_i^{B*} = \frac{C_i}{Dilución \cdot (1 - C_{H2O})} \quad [6]$$

Conviene además recalcar que, en la mayoría de los ensayos de pirólisis, se obtuvieron dos fases bien diferenciadas en el bio-oil: una fase acuosa (F.Aq.) que contiene cantidades considerables de agua (del orden de un 50 – 90 % (p/p)) y una fase orgánica (F.Org.). Se analizó por GC-MS cada una de las fases obtenidas por separado, de modo que fue necesario realizar una ponderación de las concentraciones obtenidas de los compuestos a partir de la fracción de cada fase. Por consiguiente, se determinaron dichas concentraciones referidas a la totalidad de bio-oil producido. Para ello, se realizó el cálculo representado en la *Ecuación 7*.

$$C_i^{B*} = C_i^{F.Org.*} \cdot F.Org.* + C_i^{F.Aq.*} \cdot F.Aq.* \quad [7]$$

Siendo:

- $C_i^{F.Org.*}$ la concentración del compuesto i presente en la fase orgánica en base libre de agua, expresada en % (p/p).

- F.Org.* la fracción de fase orgánica presente en el bio-oil, expresada en % (p/p).
- $C_i^{F.Aq*}$ la concentración del compuesto i presente en la fase acuosa en base libre de agua, expresada en % (p/p).
- F.Aq* la fracción de fase acuosa presente en el bio-oil, expresada en % (p/p).

Cabe destacar que no todos los compuestos identificados por GC-MS se correspondieron con las especies calibradas, sino que éstas se establecieron como compuestos de referencia para las principales familias consideradas a la hora de determinar la composición molecular del bio-oil. La concentración de los compuestos identificados no calibrados se determinó aplicando un FR promedio a partir de los FR pertenecientes a la misma familia molecular.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se detalla la recopilación, análisis y discusión de los resultados obtenidos durante la realización de la presente Tesis Doctoral, así como las conclusiones extraídas a partir de éstos y recomendaciones de cara a futuros trabajos de investigación. Para ello, la actividad experimental desarrollada se ha englobado en 6 apartados principales. Un primer capítulo se basa en el estudio del efecto de la presión sobre la pirólisis térmica de biomasa. En un segundo capítulo se aborda la influencia de dicha variable en presencia de la zeolita ZSM-5 nanocrystalina como catalizador durante la pirólisis catalítica de biomasa. En los dos capítulos posteriores se determina cómo afecta la modificación de esta zeolita mediante la incorporación de diferentes fases activas que aportan acidez de Lewis y basicidad. Posteriormente, se evalúa la actividad catalítica a presión de otros materiales zeolíticos con estructura MFI, en particular con morfologías de nanolamina y nanoesponja, a los que se les añadió determinadas proporciones de Ga y Al en su red estructural. Por último, se lleva a cabo un estudio del efecto de la presión sobre la pirólisis catalítica de los biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica. En todos los experimentos incluidos en la presente Tesis Doctoral se mantuvieron constantes las condiciones de temperatura (500 °C en la zona térmica y 450 °C en la zona catalítica) y caudal de gas inerte de arrastre (200 Nml/min de N₂), así como el tamaño de partícula de la biomasa alimentada (0,5 – 1 mm).

V.1 EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS TÉRMICA DE BIOMASA DE ROBLE

La pirólisis de biomasa es un proceso que presenta una gran versatilidad en lo referente a la producción de char, bio-oil y gases y el tipo de biomasa empleado. Mediante la selección adecuada de las condiciones de operación es posible maximizar el rendimiento de uno de sus productos en detrimento de los otros. Así, el estudio en profundidad de la influencia de estas condiciones permite desarrollar nuevas alternativas para la producción de compuestos de interés, consolidar el conocimiento establecido sobre la pirólisis y aplicarlo en futuras instalaciones a escala de laboratorio, piloto e industrial. Mientras que la influencia de parámetros de operación tales como la temperatura, el tiempo de residencia de los vapores primarios de pirólisis, la velocidad de calentamiento, etc., ha sido ampliamente estudiada y reportada en la literatura científica [50–52,55,129–131], existe poca investigación referente a la influencia de la presión. En este contexto cabe destacar el estudio de Ates y colaboradores [118], quienes llevaron a cabo experimentos de pirólisis térmica empleando granos de destilería (principalmente de maíz y arroz) y semillas de canola como biomasa, sometiendo el proceso a presiones de 1, 5 y 10 bar y a temperaturas de 400, 500 y 600

°C. En dicha investigación se puso de manifiesto que el aumento de presión reduce la proporción de volátiles liberados de la biomasa durante la pirólisis, debido a un aumento del punto de ebullición de los mismos, lo que se traduce en una disminución del rendimiento en bio-oil* y un incremento de la producción de char. Por otro lado, en el estudio realizado por Xu y Li [117] se abarcó un rango de presiones de 1 – 50 bar en sus experimentos de pirólisis en un reactor tipo batch, empleando serrín de pino como biomasa. Su investigación aportó una mayor comprensión sobre el efecto de la presión, tanto en los rendimientos de pirólisis como en la distribución de compuestos presentes en los gases no condensables y en la materia volátil contenida en el char. De acuerdo con los resultados obtenidos en dicho estudio, las variaciones más significativas en lo referente a los productos de pirólisis pueden apreciarse en el rango de 1 – 10 bar, especialmente para el caso del char y del bio-oil*, cuyos rendimientos experimentaron un incremento del 7 % y una disminución del 12 % (p/p), respectivamente. A raíz de estos resultados se concluyó que el aumento de presión promueve la descomposición del bio-oil*, así como el desarrollo de reacciones de policondensación, deshidroxilación y craqueo que originan un aumento en la formación de char, agua y gases no condensables. Pese a la reducción del rendimiento en bio-oil* con la presión, este efecto puede acarrear la formación de productos más ligeros que resulten de interés como materias primas en la industria química.

En definitiva, dada la escasa información disponible en la literatura científica referente a la pirólisis de biomasa a presión, en la presente Tesis Doctoral decidió realizar el estudio detallado del efecto que ejerce esta variable. Por tanto, tras la revisión del estado del arte descrita, se seleccionó el rango de presiones de 1 – 10 bar para abordar el estudio de la influencia de la presión en la pirólisis térmica de biomasa lignocelulósica.

V.1.1 Caracterización de la biomasa de roble

En primer lugar, se examinó el comportamiento de diversas biomásas al ser sometidas a presión en el sistema de reacción empleado en los ensayos de pirólisis. Algunas de estas biomásas, como es el caso de la paja de trigo, sufrieron problemas de apelmazamiento a causa de la presión ejercida por el gas inerte y formaron un bloque compacto que no fue capaz de caer al reactor de pirólisis. La biomasa de roble, en cambio, mostró facilidad de alimentación al reactor a una presión de 10 bar. Esta circunstancia, unida a su disponibilidad y propiedades fisicoquímicas, las cuales se detallan a continuación, llevaron a la selección de la madera de roble como materia de partida para los ensayos de pirólisis.

La biomasa de roble fue caracterizada mediante diferentes técnicas analíticas con el objetivo de determinar sus propiedades fisicoquímicas y comprobar su viabilidad como materia prima en procesos de pirólisis. Para ello, se determinó el contenido en cenizas, materia volátil y carbono fijo de la misma. El contenido en cenizas fue calculado mediante análisis termogravimétrico (TG) en atmósfera de aire, mientras que el contenido en materia volátil se obtuvo haciendo lo propio en atmósfera de argón. El carbono fijo se obtuvo por diferencia entre el porcentaje de residuo del ensayo TG en atmósfera inerte y el contenido en cenizas. Las condiciones aplicadas (temperaturas, velocidad de calentamiento y caudal de gas) en sendos análisis termogravimétricos fueron detallados en el apartado de *Materiales y métodos*.

La *Figura V.1.1* representa la curva TG, así como su derivada (DTG), obtenidas en atmósfera de Ar a partir de la biomasa de roble. Puede observarse una pérdida de peso prácticamente insignificante en el intervalo de temperaturas de 40 – 180 °C, lo que se atribuye a un bajo contenido de humedad en la muestra (0,8 %). Posteriormente, se produjo un descenso brusco de la curva TG hasta los 330 °C, siendo este tramo correspondiente a la descomposición de la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en la biomasa (pérdida de masa del 62,0 %). A partir de los 330 °C, la pérdida de masa se volvió considerablemente más paulatina, de forma que a los 500 °C se volatilizó un 75,3 % (p/p) de la materia total contenida en la biomasa. A 800 °C se liberaron prácticamente la totalidad de los volátiles, resultando en un contenido en materia no volátil del 19,8 % (p/p). En lo que respecta a la curva DTG, se observa un máximo a 258 °C y otro a 310 °C, que corresponden a las descomposiciones de la hemicelulosa y la celulosa, respectivamente [132]. Por su parte, la degradación térmica de la lignina tiene lugar de forma más paulatina, alcanzando temperaturas superiores a 500 °C para su completa volatilización, de modo que ésta se solapa con las otras dos.

El orden de asignación de los diferentes biopolímeros presentes en la biomasa lignocelulósica es también coincidente con el obtenido en el estudio del grupo de Feroso [133] (esto es, hemicelulosa, celulosa y lignina, cuyas degradaciones térmicas tienen lugar en los intervalos de temperaturas de 200 – 375, 280 – 390 y 150 – 600 °C, respectivamente), quienes llevaron a cabo el análisis TG de diferentes biomásas, tales como roble, eucalipto, paja de miscanthus y paja de trigo en unas condiciones de operación similares a las empleadas en la presente Tesis Doctoral.

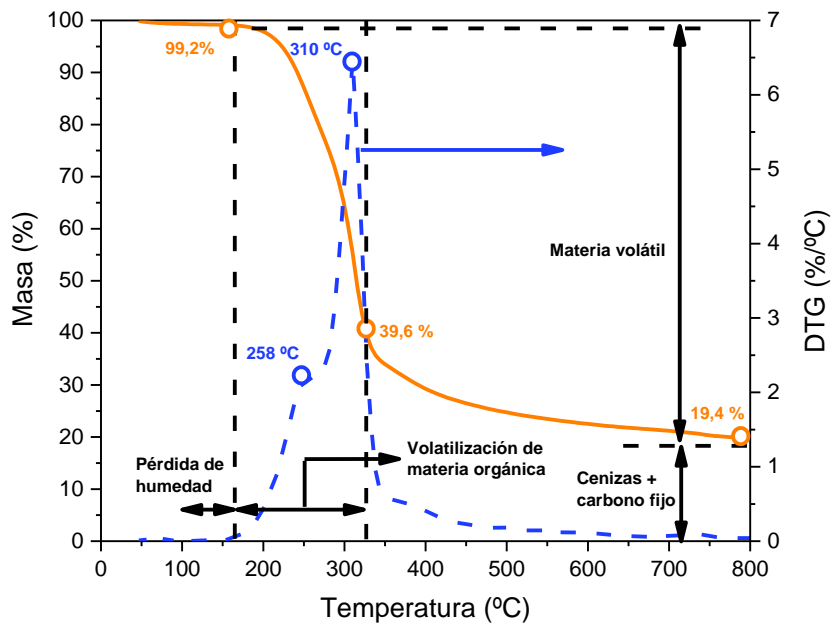


Figura V.1.1. Análisis termogravimétrico de la biomasa de roble en atmósfera inerte de Ar.

Por otro lado, se realizó un análisis elemental de la biomasa para conocer el contenido en C, H, N, S y O de la misma. La determinación de la composición elemental y del contenido en cenizas de la biomasa permitió estimar su poder calorífico superior (PCS), de acuerdo con la fórmula empírica desarrollada por Channiwala y Parikh, recogida en la sección de *Materiales y métodos*.

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de la biomasa se recogen en la *Tabla V.1.1* (expresados en base libre de agua), pudiéndose comprobar que el contenido en cenizas es del 1 % (p/p). Tal y como se comentó a partir de la *Figura V.1.1*, la fracción mayoritaria de esta biomasa es la materia volátil, cuyo contenido ronda el 80 % (p/p). De acuerdo con la literatura, es habitual someter la biomasa de partida a un pretratamiento para reducir su contenido en cenizas, ya que éstas suelen ejercer un efecto catalítico sobre los vapores de pirólisis [134]. Uno de estos tratamientos consiste en un lavado en medio ácido para la eliminación de metales presentes en la materia mineral [135]. Tal y como se observa en la *Tabla V.1.1*, la biomasa de roble empleada en la presente Tesis Doctoral presentó un contenido en cenizas muy bajo, por lo que no se requirió un lavado previo a su utilización en los ensayos de pirólisis. El valor obtenido para el carbono fijo indica que la producción de char en la pirólisis llevada a cabo en las mismas condiciones de temperatura que el análisis TG de la biomasa sería de en torno al 20 % (p/p). Por su parte, la materia volátil determinada da una idea aproximada del rendimiento en bio-oil*, agua y gases no condensables a obtener en los experimentos de pirólisis.

Por otro lado, el análisis elemental muestra una relación másica C/O cercana a 1, lo que indica un elevado contenido en oxígeno, y con ello un bajo valor de PCS. El contenido en nitrógeno es inferior al 0,5 % (p/p), por lo que este elemento aporta una contribución prácticamente nula al poder calorífico de esta biomasa.

Tabla V.1.1. Análisis aproximado, inmediato y valor del PCS de la biomasa de roble y comparación con la literatura.

Muestra	Astillas de roble	
Análisis inmediato (% en peso) ^a	Vassilev y cols. [136]	
Cenizas	1,0	0,5
Carbono fijo	18,6	21,4
Materia volátil	80,4	78,1
Análisis elemental (% en peso)		
C	49,1	50,6
H	5,6	6,1
N	0,4	0,3
S	0,0	0,1
O	44,9	42,9
PCS (MJ/kg)	19,0	20,0

^a Análisis determinado en base libre de agua

Como se ha descrito en el apartado de *Introducción*, las características físicas y químicas de la biomasa dependen de numerosos factores, tales como la especie de procedencia, el método de cultivo, las condiciones climatológicas a las que se ha visto sometida, etc. Sin embargo, el análisis elemental realizado en la biomasa de roble resultó muy similar al reportado en la revisión bibliográfica realizada por el grupo de Vassilev y colaboradores, también recogido en la *Tabla V.1.1* [136].

V.1.2 Rendimientos globales de pirólisis

Tal y como se ha detallado en la sección de *Materiales y métodos*, el sistema empleado para realizar los experimentos de pirólisis a presión consistió en un reactor de lecho fijo con flujo descendente de gas. La *Tabla V.1.2* muestra las condiciones de operación utilizadas en los ensayos incluidos en este capítulo:

Tabla V.1.2. Experimentos de pirólisis térmica y condiciones de operación establecidas.

Ensayo	Biomasa	Gas / Caudal (Nml/min)	Temperaturas (°C) (T/C) ^a	Presión (bar)
PT1	Astillas de roble	N ₂ / 200	500 / 450	1
PT2	Astillas de roble	N ₂ / 200	500 / 450	10

^a T: Zona térmica. C: Zona catalítica.

Una vez caracterizada la biomasa de partida, se procedió a la realización de los ensayos de pirólisis. En la *Figura V.1.2* se muestran los rendimientos obtenidos a partir de los ensayos de pirólisis térmica de biomasa de roble, tanto de los productos globales (A) como de las especies gaseosas analizadas (B).

Los resultados recogidos en la *Figura V.1.2A* muestran una producción mayoritaria de bio-oil* (bio-oil en base libre de agua), siendo ésta del 43,7 %, con respecto a la de char, gases y agua en la pirólisis a 1 bar. Esta distribución de rendimientos en los productos de pirólisis es coherente con los porcentajes de carbono fijo y materia volátil determinados mediante análisis termogravimétrico (*Tabla V.1.1*), teniendo en cuenta las diferentes condiciones de operación (máxima temperatura alcanzada y velocidad de calentamiento) e instrumentales (contacto y proporción gas-biomasa) entre ambos tipos de experimentos. Los rendimientos de pirólisis obtenidos a 1 bar son muy similares a los obtenidos por el grupo de Feroso (26 % de char, 10 % de gases, 47 % de bio-oil* y 17 % de agua) [133] en las mismas condiciones de presión, temperatura y biomasa empleada, si bien en el mencionado estudio se estableció un caudal de gas inerte de 100 Nml/min.

Al aumentar la presión de pirólisis hasta 10 bar se produjo una mayor formación de char y de gases, en detrimento del rendimiento en bio-oil*, que se redujo hasta alcanzar un valor del 33 %. La producción de agua, sin embargo, no se vio afectada de manera significativa con la presión. El incremento de char a 10 bar indica una menor liberación de volátiles de la biomasa durante la pirólisis. Esta circunstancia es debida a un aumento del punto de ebullición de los compuestos contenidos en dichos volátiles a causa de la presión, provocando su condensación. Como consecuencia, la fracción condensada queda retenida en la estructura del char, lo que a su vez es concordante con una reducción en el rendimiento de bio-oil*. El aumento en la producción de gases no condensables sugiere, por un lado, un craqueo adicional sobre los volátiles que sí son liberados de la biomasa durante la pirólisis, dando lugar a productos ligeros que no son recogidos en la fracción de bio-oil*. Por otro lado, la mayor de gases y de char adicionales puede también deberse a un proceso de carbonización de los volátiles

pesados que quedan retenidos. Por otro lado, pese a que la producción de agua se mantuvo aproximadamente constante, su concentración en el bio-oil aumentó con la presión, dado el menor rendimiento de éste a 10 bar.

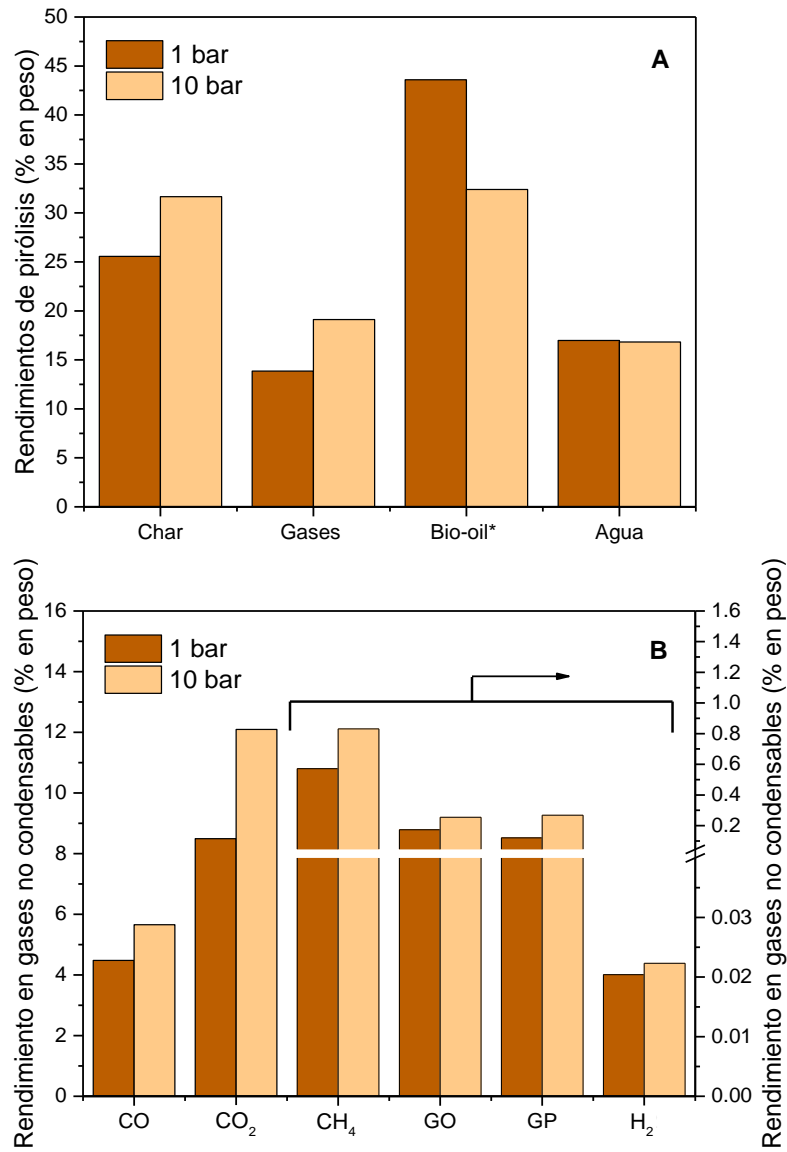


Figura V.1.2. Rendimientos máxicos globales (A) y de las principales especies presentes en los gases no condensables (B) de la pirólisis térmica de roble a 1 y 10 bar (temperatura de 500 °C en la zona térmica y caudal de N₂ de 200 Nml/min).

El aumento observado del rendimiento en char con la presión es coincidente con el reportado en estudios similares previos. Basile y colaboradores [137–139] estudiaron el efecto de la presión sobre la pirólisis de tallos de maíz y álamo como biomásas, obteniendo un aumento sostenido en la producción de char en un rango de presiones desde 1 hasta 40 bar. En dicha investigación se dedujo que la presión promueve una serie de reacciones secundarias sobre los vapores de pirólisis, tales como craqueo,

repolimerización y condensación, así como un mayor tiempo de residencia de dichos vapores en la matriz sólida de la biomasa. Estos autores observaron, asimismo, un descenso en la demanda energética de la pirólisis cuando se somete a presiones mayores que la atmosférica, lo que se traduce en un proceso menos endotérmico. Esto se atribuye a la existencia de un mecanismo competitivo entre las reacciones endotérmicas asociadas a la formación de los volátiles primarios de pirólisis y las reacciones de carbonización entre el char y los volátiles, las cuales son exotérmicas y provocan la formación de char adicional. Además de dichas interacciones, se observó en este trabajo que se produce una reducción en la volatilidad de los compuestos presentes en los vapores de pirólisis con la presión, inhibiendo por lo tanto su evaporación y favoreciendo su conversión a char, gases, agua y compuestos condensables de menor peso molecular.

Las tendencias obtenidas también resultan coincidentes con las de Ates y colaboradores [118], si bien en su estudio se aprecia una ligera disminución del rendimiento en agua conforme se aumenta la presión de pirólisis. Esta investigación considera un mayor tiempo de residencia de los volátiles como la principal causa de la reducción en el rendimiento de bio-oil*.

Por otro lado, en la *Figura V.1.2B* se muestra el rendimiento de las principales especies moleculares presentes en los gases no condensables: Hidrógeno (H_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), olefinas (GO) y parafinas (GP). Los compuestos obtenidos en mayor proporción a 1 bar fueron CO y CO_2 con rendimientos máxicos de 4,5 % y 8,5 %, respectivamente. El aumento de presión a 10 bar ocasionó el incremento global en la producción de gases, y según se observa en la *Figura V.1.2B*, esto fue extensible a todas las especies moleculares detectadas. Se obtuvieron mayores rendimientos en olefinas y parafinas con la presión, aunque estos incrementos fueron poco significativos en comparación con el resto. La producción de CO_2 experimentó el crecimiento más pronunciado, llegando a alcanzar un valor del 12 % (p/p), lo que denota una eliminación más eficaz de oxígeno en los vapores de pirólisis. Esto repercute positivamente en el rendimiento energético del bio-oil*. El mayor grado de craqueo sobre estos vapores a presiones superiores a la atmosférica se manifiesta principalmente en los gases no condensables en forma de reacciones de descarboxilación y descarboxilación. Sin embargo, los resultados obtenidos sugieren que el aumento de presión provoca una mayor degradación de volátiles mediante mecanismos de descarboxilación.

Las tendencias mostradas en la evolución del rendimiento para CO₂ y CH₄ son coherentes con aquellas reportadas por Qian y colaboradores [140], quienes llevaron a cabo la pirólisis a presión de cáscara de arroz, estudiando un rango de presiones de 1 – 50 bar. Dichas tendencias no son, sin embargo, coincidentes para el caso del CO, cuyo rendimiento según este estudio disminuye con la presión. Por el contrario, en la investigación realizada por Xu y Li [117], efectivamente se ve favorecido el mecanismo de descarboxilación con el aumento de presión, siendo este efecto más significativo en el intervalo de 1 – 10 bar.

V.1.3 Selectividades de desoxigenación

A partir de los resultados mostrados en la *Figura V.1.2* se evidencia que parte del oxígeno contenido en la biomasa es desprendido por medio de tres mecanismos principales: descarboxilación, descarboxilación y deshidratación. Si estos mecanismos de desoxigenación se ven modificados con el incremento de la presión en la pirólisis, se podrían establecer estrategias de proceso que permitan optimizar la eliminación de oxígeno en el bio-oil*, de modo que se vea menos penalizado su rendimiento másico y energético. Por ello, se determinó y analizó la selectividad de desoxigenación en los experimentos de pirólisis a 1 bar y 10 bar, cuyos valores se comparan en la *Figura V.1.3*. A la luz de los resultados de selectividad obtenidos, el mecanismo principal de desoxigenación en la pirólisis de biomasa de roble a 1 bar es la deshidratación, con un 63,4 % de selectividad, seguido de la descarboxilación y la descarboxilación.

La producción de CO y CO₂ fue superior operando a 10 bar, lo que se ve plasmado en el aumento de las selectividades de descarboxilación y descarboxilación. Por el contrario, y dado que el rendimiento en agua no se vio afectado ante el aumento de presión, la selectividad de deshidratación se vio reducida notablemente. Por lo tanto, las selectividades obtenidas a 10 bar indican una preferencia por la descarboxilación. Esto es beneficioso desde el punto de vista de la eficiencia de desoxigenación, ya que el rendimiento másico se ve menos penalizado al eliminarse 2 átomos de oxígeno por cada átomo de carbono. La eliminación de oxígeno por descarboxilación supone una menor producción molar y volumétrica de compuestos gaseosos en comparación con las otras dos rutas de desoxigenación, por lo que es lógico que, desde un punto de vista termodinámico, se favorezca esta vía ante un incremento de presión.

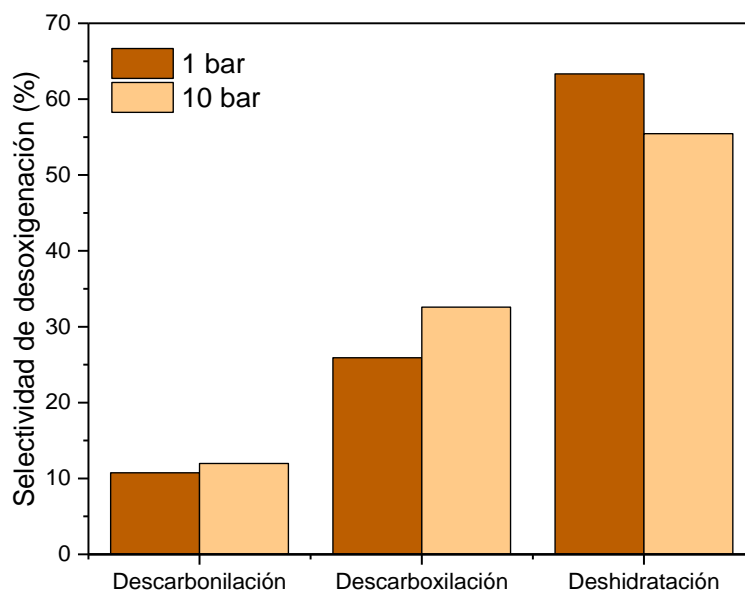


Figura V.1.3. Selectividades de desoxigenación (expresada en % molar) en los experimentos de pirólisis térmica a 1 y 10 bar.

V.1.4 Análisis elemental e inmediato: Char y bio-oil*

Una vez determinadas las rutas preferentes de desoxigenación en los vapores de pirólisis a diferentes presiones de operación, se procedió a analizar el efecto de esta variable en la composición elemental de los productos de pirólisis. De este modo, se determinó el contenido en cenizas, carbono fijo y materia volátil del char, así como la composición elemental del char y del bio-oil*. En la *Tabla V.1.3* se muestra la caracterización realizada sobre estos productos.

Tabla V.1.3. Análisis aproximado y elemental del char y análisis elemental del bio-oil* obtenido mediante pirólisis térmica a 1 y 10 bar.

Muestra de char	1 bar	10 bar	Muestra de bio-oil*	1 bar	10 bar
Análisis aproximado (% en peso)					
Cenizas	3,7	3,0	-	-	-
Carbono fijo	69,8	74,7	-	-	-
Materia volátil	26,5	22,3	-	-	-
Análisis elemental (% en peso)					
C	80,3	81,8		51,2	50,0
H	2,9	2,9		6,6	8,0
N	1,2	0,3		0,8	1,5
S	0,0	0,0		0,0	0,0
O	15,6	15,0		41,4	40,5
PCS (MJ/kg char)	29,7	30,3		21,4	22,7

El análisis aproximado que figura en la *Tabla V.1.3* muestra un alto contenido en carbono fijo (cercano al 70 %) y bajo en materia volátil (26,5 %) por parte del char generado en la pirólisis a 1 bar. Por otro lado, el char obtenido a 10 bar muestra un mayor contenido en carbono fijo (74,7 %) y menor contenido en materia volátil (22,3 %). El aumento del contenido en carbono fijo del char con la presión resulta coherente con lo observado en la evolución de los rendimientos globales de pirólisis: el incremento de presión conlleva una mayor adsorción de compuestos de elevado peso sobre el char, lo que favorece que tengan lugar reacciones de polimerización, generando estructuras moleculares complejas que solidifican y posteriormente se incorporan a la estructura del char. Chen y colaboradores [141] llevaron a cabo el análisis aproximado y elemental del char obtenido a partir de la pirólisis de lodos de depuradora a 550 °C y un rango de presiones de 1 – 70 bar, mostrándose unas tendencias similares desde un punto de vista cualitativo. De acuerdo con este estudio, el incremento de presión en la pirólisis supuso la producción de un char con un menor contenido en materia volátil, observándose la tendencia más acentuada en el intervalo de 1 – 10 bar. A la luz de los resultados obtenidos en esta investigación, los autores dedujeron que la pirólisis a altas presiones promueve una mayor degradación térmica de la biomasa, aumentando la producción de volátiles, parte de los cuales se acaban transformando en compuestos más pesados que se acumulan en el char.

Por otra parte, el análisis elemental del char generado a 1 bar muestra un alto contenido en carbono (del orden del 80 %) y un contenido en oxígeno del 15,6 %. La composición elemental del char obtenido a 10 bar resultó ser muy similar, presentando unos contenidos en carbono y oxígeno del 81,8 % y 15,1 %, respectivamente. Se puede concluir, por tanto, que la materia adicional incorporada a la estructura del char al aumentar la presión aportó una composición elemental muy similar a la que presenta el char obtenido a 1 bar. Esta tendencia se obtuvo también en el estudio realizado por Qian y colaboradores [140], en el que observaron una variación poco significativa de la composición elemental del char al aumentar la presión de la pirólisis.

En lo que respecta al análisis elemental del bio-oil* obtenido a 1 bar, el contenido en O no disminuyó de manera significativa respecto al valor en la biomasa de partida (44,9 y 41,4 %, respectivamente), por lo que no se obtuvo una mejora de las propiedades como combustible en el bio-oil*. El bio-oil* obtenido a 10 bar muestra un contenido en C, H y O muy similar al de la muestra procedente de la pirólisis a 1 bar. Por lo tanto, el aumento de presión no contribuyó de manera significativa a la desoxigenación del bio-oil*, sino que tan solo se produjo un intercambio en las selectividades de desoxigenación pasando

a una mayor proporción de reacciones de descarboxilación en detrimento de las de deshidratación y descarbonilación. Como consecuencia, los valores de PCS para el bio-oil* resultaron similares a 1 y 10 bar. En el estudio de Qian y colaboradores [140] se observó una desoxigenación más pronunciada, aunque igualmente poco significativa, ya que se consiguió una reducción del contenido en oxígeno del 4 % al incrementar la presión a 10 bar, si bien hay que tener en cuenta que en este caso la pirólisis se llevó a cabo a 700 °C.

V.1.5 Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada

Una vez comprobada la influencia de la presión en el proceso de pirólisis sobre los rendimientos de los productos y su composición elemental, se procedió a verificar si este parámetro de operación ejerce algún efecto sobre la distribución molecular de los compuestos presentes en el bio-oil*. De este modo, se analizaron por GC-MS las muestras de bio-oil* de los ensayos realizados a 1 y 10 bar. Es importante recalcar que el GC-MS es capaz de detectar e identificar compuestos químicos en un rango de pesos moleculares de 20 a 300 g/molg. Aquellas especies presentes en el bio-oil* cuyas pesos moleculares no se encuentren en este intervalo no son detectadas, por lo que existe una fracción del producto que no puede ser analizada mediante esta técnica. En la presente Tesis Doctoral, se denomina fracción cuantificada a aquella proporción de la composición molecular del bio-oil* que puede ser identificada mediante GC-MS. En la *Figura V.1.4A* se recogen las concentraciones de los compuestos analizados, agrupadas en las siguientes familias: ácidos carboxílicos (AC), oxigenados ligeros (LO), furanos (FUR), aromáticos oxigenados (O-AR), hidrocarburos monoaromáticos (M-AR), hidrocarburos poliaromáticos (P-AR) y azúcares (SUG). Por su parte, la *Figura V.1.4.B* presenta la fracción cuantificada del bio-oil*, expresada en términos de rendimiento másico respecto de la biomasa alimentada. Las especies moleculares mayoritarias presentes en las principales familias de compuestos del bio-oil* procedentes de los experimentos a 1 y 10 bar se recogen en la *Tabla V.1.4*.

Los resultados recogidos en la *Figura V.1.4A* indican una concentración mayoritaria de ácidos carboxílicos y de aromáticos oxigenados en el bio-oil* obtenido a 1 bar, siendo el contenido en los mismos del 15,5 % y 11,8 % (p/p), respectivamente. Esta distribución de compuestos es consistente con la investigación del grupo de Hernando [96], en la cual se representan las principales rutas de reacción que tienen lugar en la pirólisis de biomasa a partir de sus polímeros constituyentes. En el bio-oil* obtenido a 10 bar

destaca principalmente la degradación de los azúcares, que alcanzan concentraciones residuales (1,1 % (p/p)). Las concentraciones de otros compuestos oxigenados (LO, FUR y O-AR) se vieron también reducidas, aunque en menor grado. No se detectó la formación de hidrocarburos aromáticos.

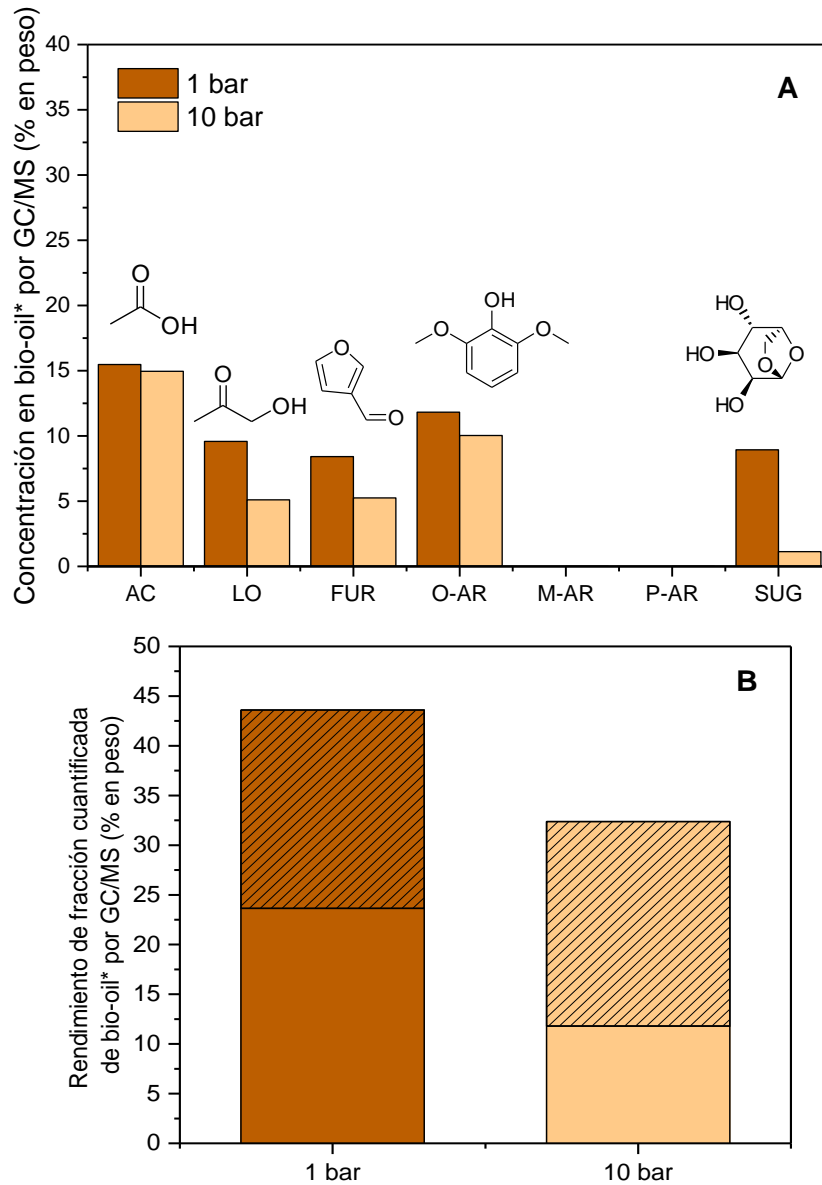


Figura V.1.4. Concentración de familias moleculares (A) y rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) (B) por GC-MS del bio-oil* obtenido a 1 y 10 bar.

La distribución de familias moleculares obtenida por GC-MS corrobora la hipótesis planteada anteriormente de que el aumento de presión implica un mayor craqueo y de reacciones secundarias sobre los vapores de pirólisis. La despolimerización de la celulosa y la hemicelulosa, constituyentes de la biomasa junto con la lignina, da lugar a la formación de compuestos tales como el levoglucosano y furanos. A su vez, una

degradación más profunda de estos compuestos ocasiona la producción de ácidos carboxílicos, entre los que destaca principalmente el ácido acético, así como cetonas, éteres y ésteres de bajo peso molecular y gases no condensables. Por su parte, el craqueo de los complejos moleculares que componen la lignina origina mayoritariamente la formación de oxigenados aromáticos y, concretamente, derivados del fenol. La reducción del contenido en oxigenados ligeros y furanos con la presión indica una degradación más intensa de estos compuestos para dar lugar a especies no condensables, principalmente CO, CO₂ y en menor medida olefinas y parafinas ligeras. Ante la nula producción de hidrocarburos aromáticos, se dedujo que el incremento de presión a 10 bar no ejerció suficiente influencia para efectuar una desoxigenación completa de los anillos aromáticos, así como para favorecer la ciclación de los hidrocarburos alifáticos ligeros y promover la formación de nuevos anillos. En lo que respecta al contenido en azúcares, el aumento de presión contribuyó a una conversión más severa de los mismos.

En lo referente a la fracción cuantificada de bio-oil* por GC-MS, ésta experimentó una disminución con el incremento de presión, mientras que la no cuantificada se mantuvo prácticamente constante. Estas tendencias denotan que la presión tuvo una alta incidencia sobre los compuestos ligeros del bio-oil*. A pesar de que tuvo lugar un mayor craqueo sobre los compuestos tipo furanos, aromáticos oxigenados y azúcares para dar lugar a moléculas de menor peso molecular, también se produjo una degradación de los compuestos más ligeros, provocando la formación de especies no condensables tales como CO y CO₂, entre otros.

No obstante, el valor aproximadamente constante de la fracción no cuantificada con el aumento de presión es atribuible a un efecto de oligomerización por parte de los compuestos de mayor peso molecular pertenecientes a la fracción detectable en el bio-oil*. Este fenómeno origina estructuras complejas de mayor tamaño que no resultan identificables en el GC-MS. Dada la alta proporción de fracción no cuantificada en el bio-oil* obtenido a 10 bar, es posible que ésta contenga una considerable concentración de oxígeno, lo que explicaría la baja reducción del contenido en oxígeno en el bio-oil* con el aumento de presión, observado en la *Tabla V.1.3*. Puesto que en la *Figura V.1.4A* se muestra una reducción de concentración en familias de compuestos que contienen oxígeno en su estructura, tales como los oxigenados ligeros y aromáticos, furanos y azúcares, el análisis elemental obtenido en el bio-oil* a 10 bar se justifica con la fracción no cuantificada del mismo.

Tabla V.1.4. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % en peso) en las principales familias de compuestos presentes en el bio-oil* procedente de los experimentos de pirólisis a 1 y 10 bar.

Familia	1 bar	10 bar
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 15,2	Ácido acético 14,4
LO	1-Hidroxi-2-propanona 1,3	-
	2-Hidroxiacetato de etilo 1,2	-
FUR	3-Furaldehido 3,1	3-Furaldehido 3,4
	2-Dietoximetilfurano 1,6	-
	5-Hidroximetilfurfural 1,2	-
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 2,0	2,6-Dimetoxifenol 2,2
	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno 1,2	3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno 1,5
M-AR	-	-
P-AR	-	-
SUG	Levoglucosano 8,0	Levoglucosano 1,0

Con respecto a las especies moleculares más abundantes en cada familia, se estableció como criterio para la selección de estos compuestos una concentración mayor o igual al 1 % (p/p), según se recoge en la *Tabla V.1.4*. En este sentido, destaca para el caso de los ácidos carboxílicos la presencia del ácido acético como compuesto mayoritario, constituyendo más del 98 % del total de dicha familia en el bio-oil* obtenido a 1 bar, y casi el 97 % de estos ácidos en la muestra producida a 10 bar. Los compuestos más representativos de la familia de oxigenados ligeros fueron cetonas y ésteres de 3 y 4 átomos de carbono, tales como la 1-hidroxi-2-propanona y el 2-hidroxiacetato de etilo. En el caso de los furanos se encontraron en mayor proporción derivados del furano que contienen grupos aldehído, etoxi e hidroxilo. Por otra parte, dentro de los aromáticos oxigenados los más abundantes fueron los compuestos de la familia de los siringoles, esto es, aquellos derivados del fenol con dos grupos metoxi incorporados en el anillo aromático, tales como el 2,6-dimetoxifenol y el 3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno. Por último,

en el grupo de los azúcares se encontraron los compuestos que aportan un mayor número de átomos de oxígeno por molécula, destacando entre los mismos el levoglucosano.

Del cambio inducido por el aumento de la presión de pirólisis en la distribución de compuestos mayoritarios dentro de las principales familias detectadas por GC-MS, se pone de manifiesto el grado adicional de craqueo que se produjo en los volátiles, ya que se obtuvo una concentración mayor de moléculas más sencillas (esto es, moléculas con el mismo grupo funcional y menor número de átomos de carbono). Ejemplos de este comportamiento se encuentran en la familia de los furanos, ya que se obtuvieron altas concentraciones de 2-dietoximetilfurano y 5-hidroximetilfurfural (9 y 6 átomos de carbono, respectivamente) a 1 bar, mientras que a 10 bar se obtuvo una concentración mayoritaria de 3-furaldehído (5 átomos de carbono). En el caso de los aromáticos oxigenados, el aumento de presión generó una mayor escisión de enlaces sobre una fracción de los oligómeros procedentes de la lignina.

La degradación ocasionada en la familia de los azúcares sugiere una producción de ácidos carboxílicos y oxigenados ligeros a partir de la molécula de levoglucosano, tal y como se propone en la *Figura V.1.5*. Sin embargo, se observó una ligera reducción en la producción de ácido acético con el aumento de presión, lo que se atribuyó a una degradación de este compuesto para contribuir a la producción de gases. Este resultado es diferente a lo reportado en la investigación de Qian y colaboradores [140]. En dicho estudio se obtuvo un aumento del contenido en ácido acético al incrementar la presión de 1 a 30 bar a partir de la pirólisis de cáscara de arroz, si bien hay que considerar que la concentración de este compuesto fue expresada en porcentaje de área relativa medida por GC-MS, además de que no se cuantificó la fracción identificada del bio-oil*. De acuerdo con la revisión publicada por Sarchami y colaboradores [142], el ácido acético se genera no sólo por la despolimerización y posterior degradación de la celulosa, sino que la fracción de hemicelulosa presente en la materia de partida también juega un papel fundamental como precursora de dicha molécula. Se sugiere que esta transformación es más directa a partir de la hemicelulosa, mientras que a partir de la celulosa se forma previamente levoglucosano como intermedio de reacción [142,143]. La fracción de lignina presente en la biomasa también contribuye, aunque en menor medida, a la producción de ácido acético mediante el craqueo de las cadenas laterales de los anillos aromáticos [143]. En este sentido, Bertero y colaboradores [144] concluyeron que la pirólisis de lignina da lugar a la despolimerización y craqueo de sus

unidades constituyentes para formar principalmente compuestos fenólicos y, en pequeñas concentraciones, metanol, hidrocarburos ligeros y ácido acético.

De forma análoga al mecanismo mencionado para la formación de ácido acético, la despolimerización y degradación térmica de la celulosa y la hemicelulosa es la principal responsable de la formación de furanos. Ocurre también en este caso que la celulosa forma levoglucosano como intermediario previo a la producción de furanos [145], tal y como se representa en la *Figura V.1.5*.

En referencia a la producción de hidrocarburos aromáticos, la investigación realizada por Chen y colaboradores [141] mostró a partir de la pirólisis de lodos de depuradora que no resulta apreciable a presiones de operación inferiores a 30 bar. Se indica además que sólo a altas presiones se consigue promover reacciones de condensación para la formación de nuevos anillos aromáticos. La producción de estos hidrocarburos se ve principalmente favorecida por la presencia de catalizadores ácidos en el proceso de pirólisis, como es el caso de la zeolita ZSM-5, capaz de promover reacciones de aromatización, ciclación, desoxigenación y craqueo sobre los vapores de pirólisis [146].

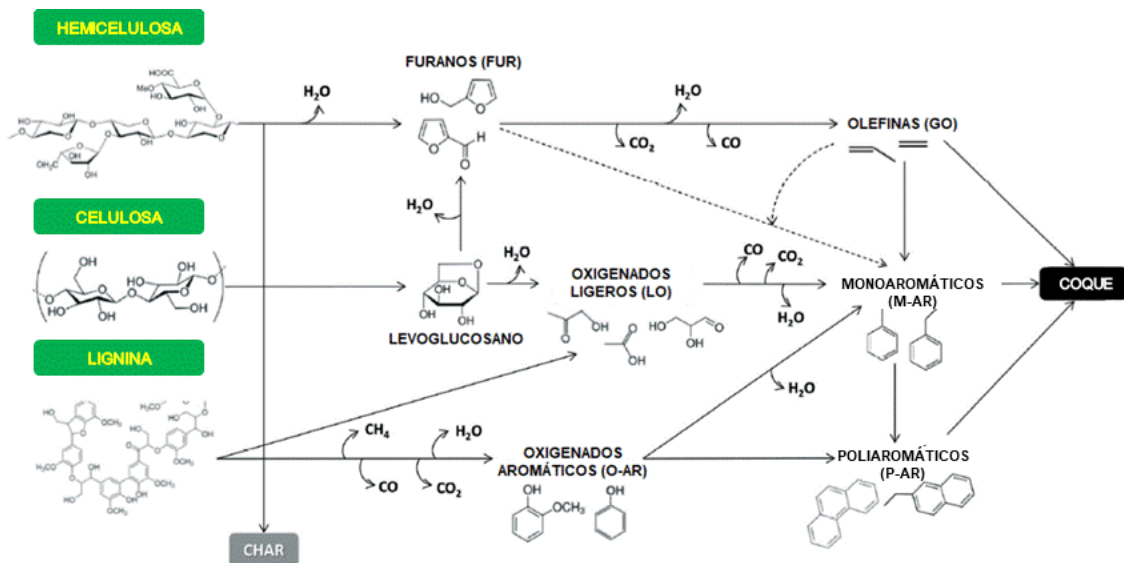


Figura V.1.5. Esquema de las principales rutas químicas derivadas de la pirólisis para los polímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica (adaptado de [96]).

En definitiva, la composición molecular del bio-oil* obtenido a 10 bar mostró una menor diversidad de compuestos con respecto a la muestra producida a 1 bar. La obtención de compuestos de menor tamaño molecular en la fracción cuantificada por GC-MS del bio-oil* permite una composición más homogénea y, por lo tanto, más viable de convertir catalíticamente en procesos posteriores.

V.1.6 Conclusiones

De los resultados obtenidos en la pirólisis térmica de roble a 1 y 10 bar de presión, se pueden extraer como conclusiones que el aumento de la presión produce los siguientes efectos principales:

- El incremento de presión dificulta la liberación de volátiles durante la pirólisis de biomasa, provocando la incorporación de parte de los mismos a la estructura del char en detrimento del bio-oil*.
- La producción de CO₂ se ve incrementada en la pirólisis a 10 bar, lo que implica una menor pérdida de carbono en la eliminación del oxígeno procedente de la biomasa.
- La eliminación de oxígeno por descarboxilación da lugar a un menor volumen de gases no condensables en comparación con las rutas de descarboxilación y deshidratación, lo que, desde un punto de vista termodinámico, se ve compensado al incrementar la presión.
- El contenido en carbono fijo del char aumenta con la presión, lo que se atribuye a un fenómeno de oligomerización de los compuestos más pesados del bio-oil*.
- El aumento de la presión favorece principalmente la degradación de los azúcares, y en menor medida, de oxigenados ligeros, furanos y aromáticos oxigenados en el bio-oil*. Estas tendencias indican un mayor grado de craqueo sobre una fracción de los oligómeros procedentes de la pirólisis, originando una distribución más homogénea comprendida por compuestos de menor peso molecular.
- El alto craqueo sobre los volátiles ante el aumento de presión da lugar a una mayor producción de compuestos no condensables, reduciéndose así el rendimiento de fracción cuantificada por GC-MS en el bio-oil*.
- El rendimiento másico de fracción no cuantificada se mantiene aproximadamente constante, lo que se atribuye a un efecto de oligomerización y condensación de los compuestos de mayor peso molecular presentes en la fracción cuantificada del bio-oil*, los cuales pasan a formar parte de la fracción no cuantificada del mismo.

La *Tabla V.1.5* resume las principales ventajas y desventajas del incremento de presión en la pirólisis térmica de biomasa, siendo planteadas desde la perspectiva de favorecer la producción de hidrocarburos aromáticos en el bio-oil*.

Tabla V.1.5. Principales ventajas y desventajas del incremento de presión en la pirólisis térmica de biomasa.

Ventajas	Desventajas
Mayor selectividad de descarboxilación	Mayor rendimiento de char
Alta conversión de azúcares	Mayor producción de gases permanentes
Composición más ligera en bio-oil*	No hay una mayor desoxigenación en el bio-oil*
Distribución molecular más homogénea en bio-oil*	Oligomerización de compuestos detectables por GC-MS para formar otros no detectables

En resumen, en este capítulo se ha demostrado que llevar a cabo la pirólisis térmica de biomasa lignocelulósica a presiones moderadas no resulta positivo de cara a mejorar las propiedades del bio-oil*: el contenido en oxígeno se mantiene prácticamente constante, no se promueve la formación de hidrocarburos monoaromáticos y se produce una pérdida de rendimiento másico en el mismo. No obstante, este proceso también presenta ciertas ventajas: contribuye a una mayor degradación de los constituyentes de la biomasa, dando lugar a la obtención de productos más ligeros, entre los cuales destaca el ácido acético. Este producto, pese a que otorga una alta acidez al bio-oil y unas propiedades corrosivas que no son favorables para su aplicación posterior como biofuel, resulta de gran interés industrial. En cualquier caso, la mayor producción de compuestos ligeros en el bio-oil* puede facilitar posteriores tratamientos de upgrading catalítico por medio de catalizadores que promuevan reacciones de desoxigenación, oligomerización, aromatización, etc., dando lugar a compuestos de interés comercial o a formulaciones compatibles con los combustibles líquidos.

Como se ha comprobado en el capítulo anterior, la presión ejerce un efecto considerable sobre la composición molecular del bio-oil*. El craqueo ocasionado en los vapores de pirólisis a presión moderada favorece una distribución de compuestos más uniforme, gracias a la formación de productos más ligeros en la fracción detectable por GC-MS. Sin embargo, el contenido en oxígeno presente en el bio-oil* apenas se ve afectado, por lo que resulta necesario someterlo a tratamientos adicionales para mejorar sus propiedades. La manera más eficiente de eliminar oxígeno en los aceites de pirólisis consiste en incorporar una etapa catalítica al proceso [147–150]. En este contexto, tal y como se comentó en el apartado de *Introducción*, las zeolitas son materiales muy efectivos para promover reacciones de desoxigenación en el bio-oil*. La actividad catalítica de las zeolitas puede variar en función de diversos parámetros tales como el área superficial, acidez, distribución de tamaños de poro, etc. Estas propiedades pueden favorecer la formación de hidrocarburos aromáticos [151–155], lo que supondría una mejora de las características del bio-oil* de cara a futuras aplicaciones como vector energético y materia prima en la industria química. Dentro de la gran variedad de zeolitas disponibles en la actualidad, tanto presentes en la naturaleza como sintetizadas, la zeolita ZSM-5 ha demostrado ser un catalizador de gran utilidad para la producción de hidrocarburos aromáticos a partir del bio-oil* [115,156,157], al promover reacciones de desoxigenación, craqueo, ciclación, aromatización, etc.

V.2 EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE ROBLE SOBRE ZEOLITA ZSM-5 NANOCRISTALINA

En el presente capítulo se procedió a estudiar el efecto combinado de la presión y la presencia de la zeolita nanocrystalina ZSM-5 con una relación Si/Al de 42 (ZSM-5 (42)) como catalizador en la pirólisis de roble. Los ensayos así realizados se resumen en la *Tabla V.2.1*. Tal y como se indica, las principales variables de estudio en este apartado fueron la relación másica catalizador/biomasa (C/B), la cual se estableció en 0,15 y 0,3, y la presión, fijada a 1 y 10 bar. En la presente Tesis Doctoral se llevó a cabo una pirólisis catalítica “ex-situ”, lo que permite seleccionar diferentes temperaturas para la degradación térmica de la biomasa y la conversión catalítica de los vapores de pirólisis. Asimismo, mediante esta configuración se garantiza una menor desactivación del catalizador, al no estar en contacto directo con las partículas de char.

Tabla V.2.1. Experimentos de pirólisis catalítica y condiciones de operación establecidas.

Experimento	Biomasa	Presión (bar)	Catalizador	C/B
PC1	Astillas de roble	1	ZSM-5	0,15
PC2	Astillas de roble	10	ZSM-5	0,15
PC3	Astillas de roble	1	ZSM-5	0,3
PC4	Astillas de roble	10	ZSM-5	0,3

V.2.1 Rendimientos de pirólisis

En la presente sección se recogen los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 (42) en ensayos de pirólisis a presión. La *Figura V.2.1* muestra los rendimientos obtenidos a 1 bar (A) y 10 bar (B). Con fines comparativos, se incluyen, además, los experimentos de pirólisis térmica a 1 y 10 bar, analizados y discutidos en el capítulo V.1.

Los resultados recogidos en la *Figura V.2.1A* muestran, como era de esperar, que la producción de char no se vio afectada por la presencia de la zeolita ZSM-5 en el sistema de reacción, ya que las etapas de degradación térmica de la biomasa y tratamiento catalítico de los volátiles ocurren de manera independiente.

En la *Tabla V.2.2* se recogen los valores promedio del análisis aproximado y elemental del char obtenido en los ensayos térmicos y catalíticos a la misma presión de operación.

Tabla V.2.2. Valores promedio del análisis aproximado y elemental del char obtenido en los ensayos de pirólisis térmica y catalítica a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

Muestra de char	1 bar	10 bar
Análisis aproximado (% en peso) ^a		
Cenizas	3,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1
Carbono fijo	70,7 ± 0,6	75,4 ± 1,0
Materia volátil	25,6 ± 0,7	21,4 ± 1,0
Análisis elemental (% en peso) ^a		
C	79,4 ± 0,6	81,4 ± 0,3
H	3,1 ± 0,2	2,9 ± 0,0
N	0,7 ± 0,4	0,4 ± 0,2
S	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
O	16,8 ± 0,8	15,3 ± 0,2
PCS (MJ/kg char)	29,5 ± 0,3	30,2 ± 0,1

^a Análisis determinado en base libre de agua

Los resultados fueron muy similares a los obtenidos en los experimentos de pirólisis térmica discutidos en el capítulo anterior de *Resultados y Discusión*, lo que evidencia la reproducibilidad de los ensayos realizados.

La volatilización de la biomasa y la conversión catalítica de los vapores generados durante la misma tuvieron lugar en zonas diferentes del reactor de pirólisis, de modo que la carga de catalizador introducida no condicionó la producción de char. Asimismo, el tamaño seleccionado para las partículas del lecho catalítico (0,18 – 0,25 mm) evitó que éste produjera una pérdida de carga significativa en el sistema de reacción.

El incremento de la producción de coque con la relación C/B a 1 bar es debido a un mayor tiempo de residencia de los vapores de pirólisis en el lecho catalítico, lo que provoca un mayor grado de oligomerización [158]. Como resultado, se formaron compuestos de mayor peso molecular, dificultándose su difusión a través de la zeolita y depositándose en su superficie. Las tendencias obtenidas a 1 bar resultaron cualitativamente coincidentes con las del grupo de Hernando [96], el cual llevó a cabo la pirólisis catalítica de paja de trigo, empleando la zeolita ZSM-5 como catalizador y operando en un intervalo de relaciones C/B de 0 – 0,7. Asimismo, el incremento en la producción de gases no condensables con la relación C/B indica un mayor grado de craqueo sobre los vapores de pirólisis.

Las tendencias observadas para las fracciones de pirólisis a 10 bar en la *Figura V.2.1B* resultaron similares a las de 1 bar, a excepción del coque, cuyo rendimiento se vio ligeramente atenuado con la relación C/B. Este cambio de tendencia se atribuye al mayor craqueo de los vapores primarios de pirólisis en la zona térmica, como ya se comentó en el capítulo anterior. Esto se traduce en una menor concentración de compuestos pesados que entran en contacto con el lecho catalítico. Estos compuestos pudieron difundir a través de la estructura porosa de la zeolita ZSM-5, reduciéndose la deposición de oligómeros pesados en su superficie. Por lo tanto, el incremento de presión atenúa una de las principales limitaciones existentes en la pirólisis catalítica de biomasa, que es la desactivación del catalizador debido a la deposición de coque sobre su superficie.

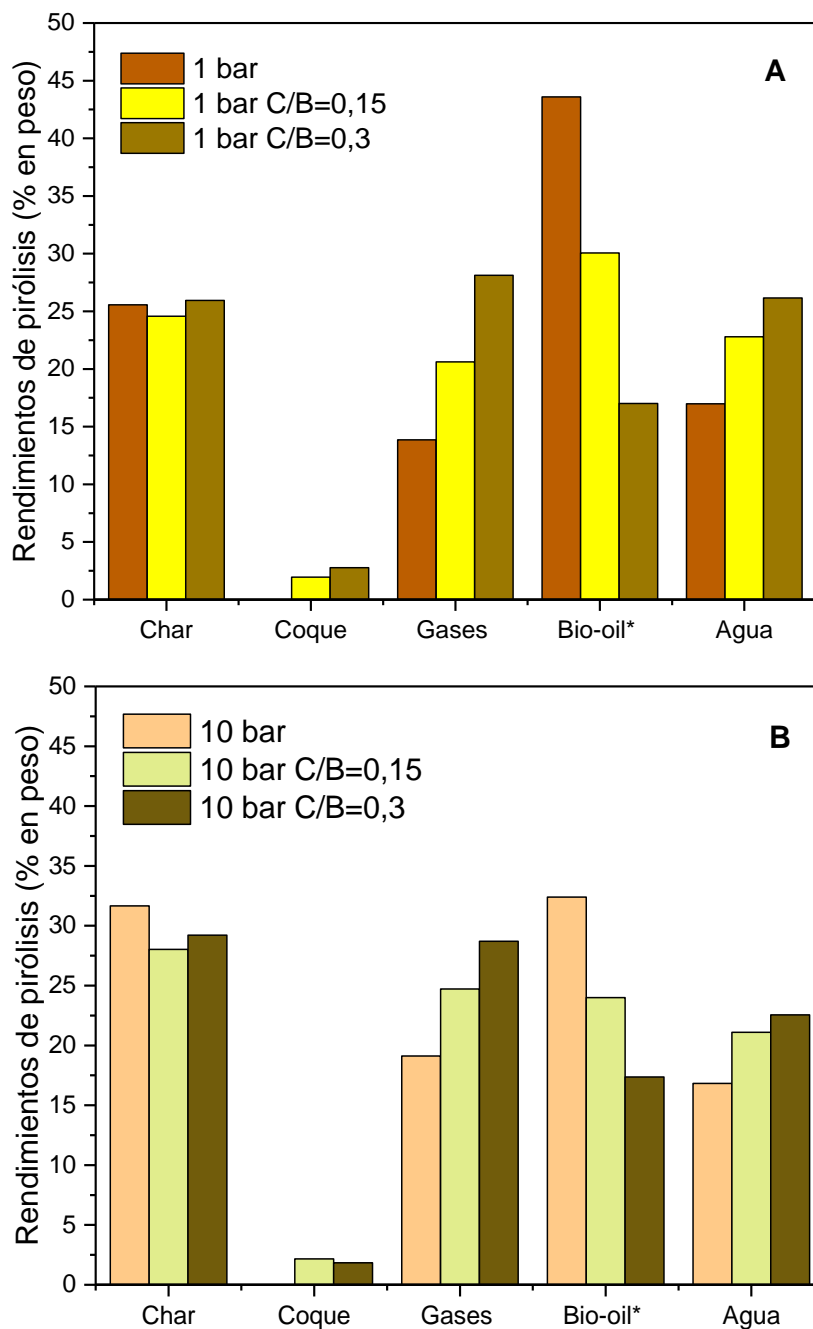


Figura V.2.1. Rendimientos de pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 a 1 bar (A) y 10 bar (B) y relaciones másicas C/B de 0,15 y 0,3.

Una vez esclarecido el efecto que ejerce la presión sobre los productos de pirólisis en presencia de la zeolita ZSM-5 a diferentes relaciones C/B, se procedió a determinar la influencia de este parámetro sobre la composición de dichos productos. En la *Figura V.2.2* se recogen los rendimientos másicos de las especies moleculares presentes en los gases no condensables a 1 bar (A) y 10 bar (B). Estos resultados muestran que la introducción de la zeolita ZSM-5 favoreció la formación de CO, CO₂, olefinas ligeras y, en menor medida, CH₄ y parafinas a 1 bar. La variación más significativa se observó en

el rendimiento de CO, mientras que los rendimientos de H₂ y parafinas se mantuvieron aproximadamente constantes con la relación C/B.

Teniendo en cuenta que las propiedades del char no se vieron afectadas por el catalizador, la mayor formación de CO y CO₂ denota un incremento en el grado de desoxigenación de los vapores de pirólisis mediante mecanismos de descarbonilación y descarboxilación, respectivamente. Esta observación es coherente con lo reportado en bibliografía, donde se recalca, además, la importancia de estos mecanismos sobre los volátiles de pirólisis para su posterior transformación en hidrocarburos aromáticos [159,160]. El incremento en la formación de olefinas coincide con el estudio realizado por Jae y colaboradores [161]. Por otro lado, la investigación que llevaron a cabo Zhang y colaboradores [162] incide en la desoxigenación de compuestos contenidos en el bio-oil*, tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos de bajo número de átomos de carbono, como la principal causa de la formación de estas olefinas.

El incremento de la relación C/B a 10 bar también dio lugar a una mayor producción de los principales compuestos contenidos en los gases de pirólisis. No obstante, cabe destacar un menor crecimiento en el caso del CO y las olefinas ligeras en comparación con las tendencias observadas a 1 bar. Por el contrario, el rendimiento de CO₂ alcanzó mayores valores a 10 bar (15,0 % (p/p) a una relación C/B de 0,3).

Los resultados representados en la *Figura V.2.2* demuestran que, a presiones moderadas y en presencia de la zeolita ZSM-5 como catalizador, se incrementa el grado de desoxigenación de los vapores de pirólisis, especialmente por mecanismos de descarboxilación. De esta forma, al emplear una relación C/B de 0,3, a 10 bar se obtuvo una relación másica CO₂/CO de 1,48, mientras que a 1 bar esta relación fue de 1,00. Esto resulta beneficioso en términos de rendimiento másico del bio-oil*, ya que se reduce la pérdida de carbono en el mismo. Asimismo, el crecimiento en la producción de olefinas e hidrógeno se vio atenuado con respecto a las tendencias obtenidas a 1 bar, lo que podría indicar que se favorecieron reacciones de hidrogenación, explicándose así el ligero incremento en la formación de parafinas ligeras.

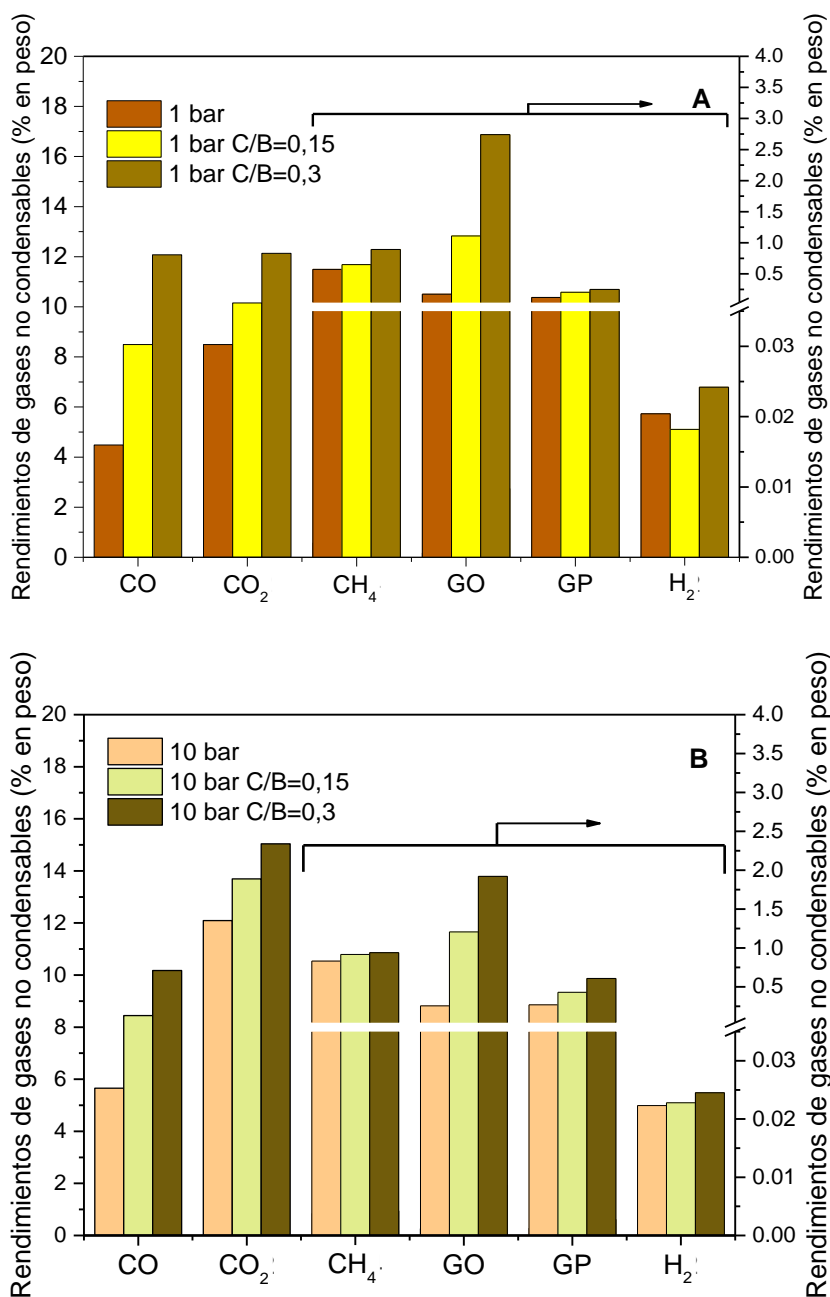


Figura V.2.2. Rendimiento de gases no condensables en pirólisis catalítica de biomasa de roble a 1 bar (A) y 10 bar (B).

V.2.2 Selectividades de desoxigenación

Con el fin de discernir entre el grado de desoxigenación producido exclusivamente por la acción de la zeolita ZSM-5 a 1 y 10 bar y el correspondiente a la etapa térmica del proceso, se determinaron las selectividades de desoxigenación global en los ensayos térmicos y catalíticos. La Figura V.2.3 incluye estas selectividades a 1 bar (A) y 10 bar (B), así como las selectividades de desoxigenación catalítica (C). Estas últimas se

determinaron por diferencia entre la selectividad global de los ensayos catalíticos y la de los térmicos a la misma presión de operación.

Los ensayos a 1 bar muestran que el mecanismo principal de desoxigenación que tuvo lugar es la deshidratación, con valores de selectividad por encima del 60 % tanto en condiciones térmicas como catalíticas.

La selectividad de descarbonilación se vio incrementada con la relación C/B, mientras que la de descarboxilación y deshidratación experimentaron un ligero decrecimiento, lo que conlleva una desoxigenación global menos efectiva. El CO tiene una concentración de oxígeno menor (57,1 % (p/p)) que el CO₂ y el agua (72,7 % y 88,8 % (p/p), respectivamente), por lo que la producción mayoritaria de CO supone una mayor pérdida de carbono durante el proceso de desoxigenación, así como una penalización de rendimiento energético.

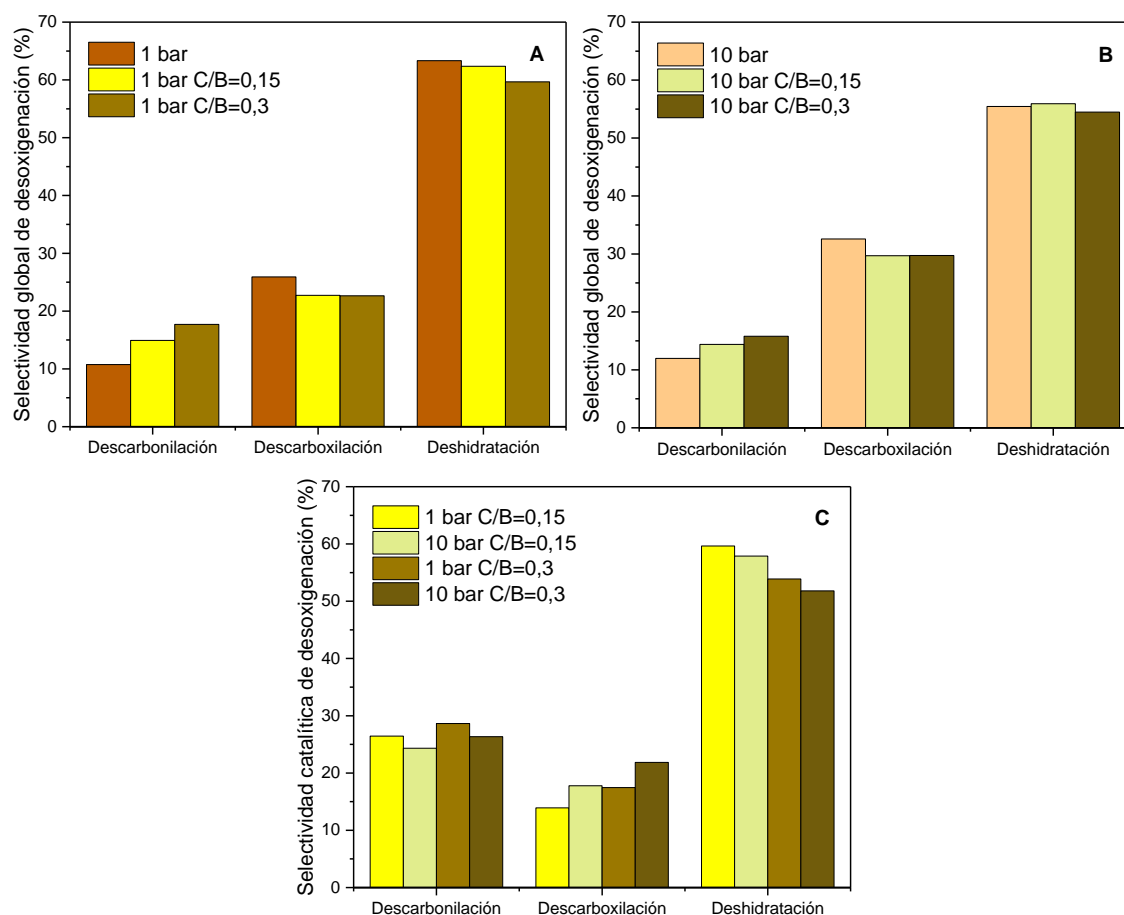


Figura V.2.3. Selectividades globales de desoxigenación (expresadas en % molar) de los ensayos de pirólisis a 1 bar (A) y 10 bar (B) y selectividades catalíticas de desoxigenación (C).

En línea con estos resultados, las selectividades representadas en la *Figura V.2.3B* muestran unas tendencias similares en los ensayos realizados a 10 bar, si bien cabe

destacar que el incremento de la selectividad de descarbonilación con la relación C/B resultó menos pronunciado.

Las selectividades catalíticas de desoxigenación, representadas en la *Figura V.2.3C*, muestran que la ruta de descarbonilación no se vio prácticamente influenciada por la carga de catalizador, manteniéndose aproximadamente constante en un 26 – 28 %. Por su parte, la selectividad de descarboxilación se vio favorecida por la relación C/B y por la presión, siendo esta última la que ejerció un efecto más notable.

V.2.3 Análisis elemental e inmediato del bio-oil*

Una vez esclarecidas las rutas preferentes de desoxigenación en la pirólisis catalítica a presión, se determinó la composición elemental del bio-oil*, la cual se recoge en la *Tabla V.2.3*.

Tal y como se discutió en el capítulo V.1, la composición elemental del bio-oil* producido en condiciones térmicas no experimentó grandes cambios con la presión. Sin embargo, sí se vio notablemente afectada por la presencia de la zeolita ZSM-5 en las reacciones de pirólisis a 1 bar, de modo que el contenido en carbono incrementó con la relación C/B, lo que dio lugar a un mayor valor del PCS.

No obstante, el aumento de la carga de catalizador ejerció un efecto más significativo a 10 bar, alcanzando en este caso un valor del 80,8 % en carbono para una relación C/B de 0,3. La evolución del contenido en oxígeno a 10 bar también resultó significativa, descendiendo desde un 40,5 % en el ensayo térmico hasta un 9,5 % para una relación C/B de 0,3.

Tabla V.2.3. Análisis elemental del bio-oil* producido a partir de los ensayos de pirólisis térmica y catalítica a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de zeolita nanocristalina ZSM-5.

Muestra de bio-oil*	1 bar	10 bar	1 bar C/B=0,15	10 bar C/B=0,15	1 bar C/B=0,3	10 bar C/B=0,3
Análisis elemental (% en peso) ^a						
C	51,2	50,0	61,6	67,0	75,9	80,8
H	6,6	8,0	7,0	8,0	6,6	8,1
N	0,8	1,5	1,1	0,7	1,4	1,6
S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	41,4	40,5	30,3	24,3	16,1	9,5
PCS (MJ/kg bio-oil*)	21,4	22,7	26,6	30,2	32,6	36,7

^a Análisis determinado en base libre de agua

El análisis elemental obtenido del bio-oil* demuestra que la difusión de los vapores de pirólisis a través de los poros de la zeolita ZSM-5 resultó más efectiva a 10 bar, permitiendo así una mayor desoxigenación catalítica de los compuestos condensables. Esto resulta coherente con los rendimientos de los compuestos gaseosos y las selectividades de desoxigenación discutidos previamente, en los que se puso de manifiesto una mayor formación de CO, CO₂ y H₂O al combinar la presencia de la zeolita ZSM-5 y presiones moderadas de operación.

V.2.4 Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*

Los resultados anteriores permitieron comprobar que la reducción del contenido en oxígeno va ligada a una pérdida de rendimiento en el bio-oil*, lo cual era de esperar, ya que el oxígeno aporta una considerable proporción de la masa total de los compuestos en los vapores de pirólisis. Con el objetivo de evaluar el grado de penalización que sufre el bio-oil* en el proceso de desoxigenación, se representa en las *Figuras V.2.4A y V.2.4B* la evolución del contenido de oxígeno con respecto al rendimiento másico y energético del bio-oil*, respectivamente. Se ha trazado una flecha para unir los ensayos realizados a la misma presión de operación. Estas figuras muestran una pérdida progresiva de rendimiento másico y energético durante la desoxigenación del bio-oil* a medida que se incrementa la relación C/B. No obstante, esta pérdida resulta bastante menos acusada en los ensayos realizados a 10 bar, al mismo tiempo que se logra un mayor grado de eliminación de oxígeno. Esta variación se aprecia al observar el cambio de pendiente de los puntos alineados a 1 y a 10 bar.

Los resultados representados en la *Figura V.2.4* ponen de manifiesto una mayor eficiencia de desoxigenación del bio-oil* al someter la pirólisis catalítica a una presión de 10 bar. Hay que destacar que no sólo se atenúa la pérdida de rendimiento másico en el bio-oil* durante la desoxigenación, sino que, atendiendo a los puntos representados en la *Figura V.2.4B* a 1 y 10 bar para una relación C/B de 0,3, se produce una ganancia de rendimiento energético con la presión. Por consiguiente, se alcanzó un cambio de tendencia con la presión para esta relación C/B en comparación con los ensayos de pirólisis térmica. Este comportamiento sugiere que se produjo sobre el bio-oil* una incorporación adicional de compuestos que contribuye a incrementar su PCS.

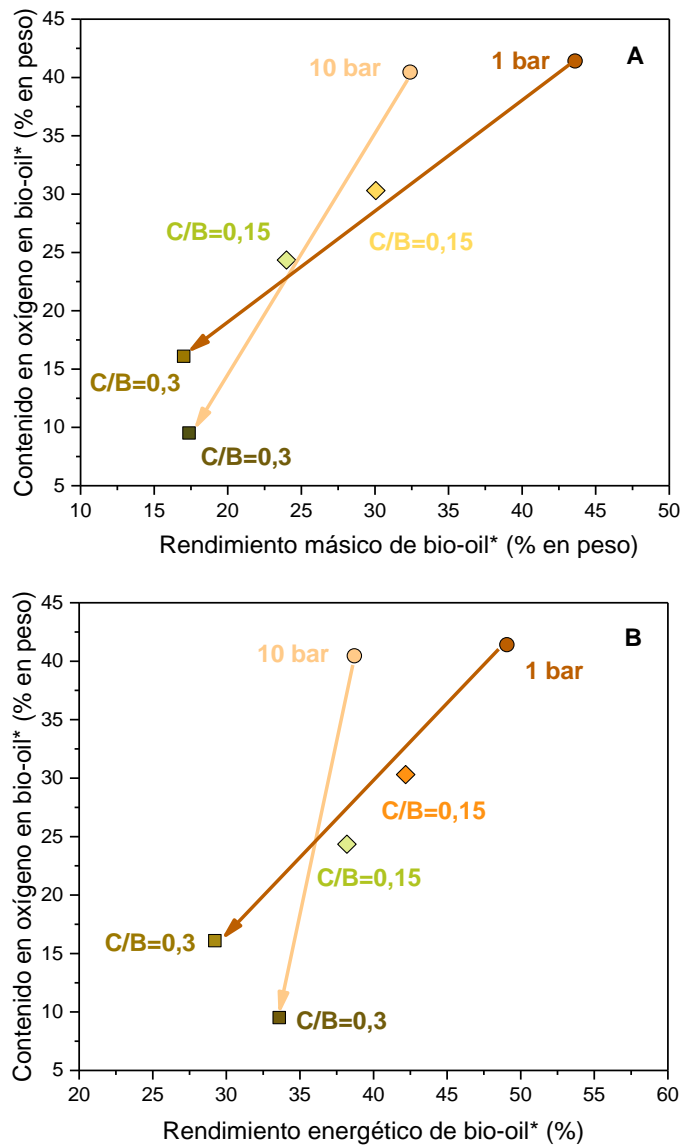


Figura V.2.4. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento máximo (expresado en % (p/p)) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0 (\circ), 0,15 (\diamond) y 0,3 (\square).

V.2.5 Diagrama de Van Krevelen

El diagrama de Van Krevelen es una representación gráfica que permite ver con claridad los cambios de composición elemental que experimenta el bio-oil*, y determinar si este producto muestra unas características similares a las de un combustible fósil [163,164]. Para ello, se representa la relación molar H/C_{eff} (definida como la relación H/C resultante de considerar el hidrógeno resultante del bio-oil* ante una eliminación total de oxígeno en forma de agua) con respecto a la relación molar O/C del bio-oil*. En la *Figura V.2.5* se muestra el diagrama de Van Krevelen de los ensayos de pirólisis considerados en el

presente capítulo. Los puntos obtenidos a 1 y 10 bar para una misma relación C/B se han unido mediante flechas.

El diagrama de Van Krevelen muestra una elevación de la línea trazada a 1 y 10 bar a medida que se incrementó la relación C/B. Asimismo, en los ensayos de pirólisis térmica se produjo un aumento de la relación H/C_{eff} con la presión desde 0,29 hasta 0,63, mientras que la relación O/C apenas se vio afectada, lo que se traduce en una línea vertical al unir los puntos a 1 y 10 bar. En cambio, el empleo de una relación C/B de 0,15 permitió disminuir considerablemente el O/C e incrementar la relación molar H/C_{eff} desde 0,59 hasta 0,85 con la presión. Este comportamiento resultó más pronunciado para la mayor carga de catalizador empleada, obteniendo un valor O/C de 0,09 a 10 bar, lo que además favoreció el incremento de la relación H/C_{eff} desde 0,68 hasta 0,97.

Los resultados recogidos en la *Figura V.2.5* reflejan claramente la capacidad de desoxigenación y de mejora en las propiedades del bio-oil* de la zeolita ZSM-5. A medida que se acentuaron las condiciones de presión y relación C/B se produjo un desplazamiento progresivo de la composición elemental del bio-oil* hacia la esquina superior izquierda en el diagrama de Van Krevelen, obteniéndose por lo tanto una distribución elemental más similar a la de un combustible fósil. De hecho, el valor próximo a 1 obtenido de H/C_{eff} indica una naturaleza aromática predominante en la composición del bio-oil*.

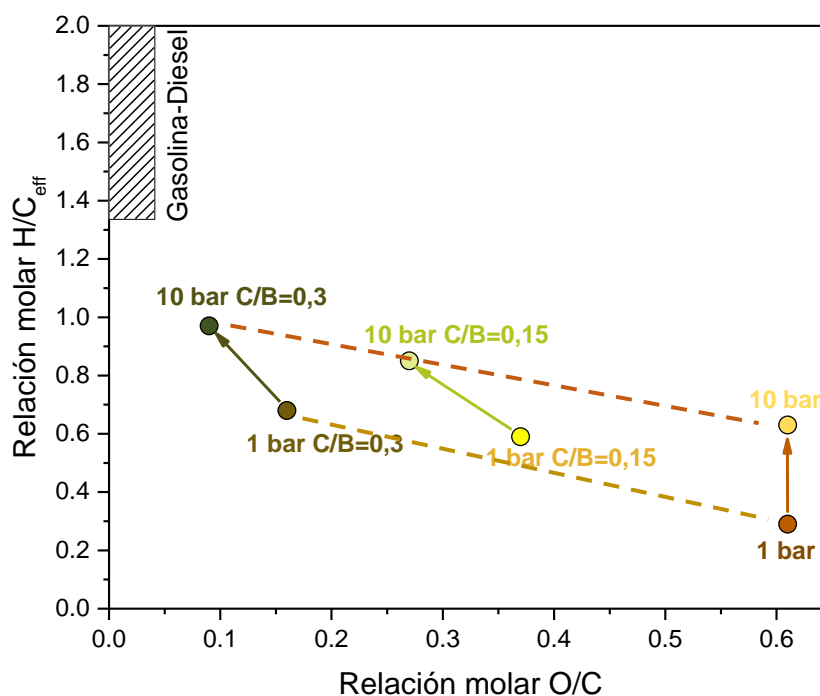


Figura V.2.5. Diagrama de Van Krevelen de las muestras de bio-oil* obtenidas a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

V.2.6 Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada

Para obtener una visión completa sobre la composición del bio-oil*, es preciso determinar la proporción de compuestos moleculares presentes en este producto. Por ello, se procedió al análisis por GC-MS de las muestras de bio-oil* producidas en las diferentes condiciones de operación. Los resultados de este análisis se recogieron en las *Figuras V.2.6A y V.2.6B*, donde se incluyen, además, las moléculas de los compuestos mayoritarios para cada familia.

Los resultados de GC-MS de las muestras de bio-oil* obtenidas a 1 bar muestran una disminución significativa del contenido en ácidos carboxílicos y azúcares en presencia de la zeolita ZSM-5 con respecto al ensayo térmico. La concentración de aromáticos oxigenados resultó mayoritaria al emplear una relación C/B de 0,15, siendo ésta del 36,3 % (p/p). Asimismo, se vio favorecida la producción de hidrocarburos monoaromáticos y poliaromáticos. Por su parte, el incremento de la relación C/B a 0,3 no alteró la concentración de ácidos carboxílicos, mientras que se redujo la de los oxigenados ligeros y aromáticos hasta el 2,6 y 21,3 % (p/p), respectivamente. Por el contrario, las concentraciones de hidrocarburos aromáticos fueron superiores al incrementar la relación C/B a 0,3. No se detectaron compuestos pertenecientes a la familia de los azúcares en estas condiciones.

La brusca reducción del contenido en azúcares es atribuible a la interacción entre sus átomos de oxígeno y los centros ácidos de la zeolita ZSM-5, provocando su deshidratación y reorganización para dar lugar a la formación de furanos, ácidos carboxílicos, aldehídos ligeros, agua y gases no condensables [165]. Como se discutió en el capítulo V.1, la degradación de los azúcares y furanos (los cuales proceden principalmente de las fracciones de celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa, respectivamente) tiene como resultado la formación mayoritaria de ácido acético [142,143], el cual es a su vez el compuesto predominante en la familia de los ácidos carboxílicos. Sin embargo, el descenso brusco observado en el contenido de estos ácidos al emplear una relación C/B de 0,15 indica que el ácido acético generado a partir de los azúcares y furanos fue un producto intermedio, de modo que gran parte de éste fue descompuesto, principalmente en forma de CO₂ y, en menor medida, olefinas [166].

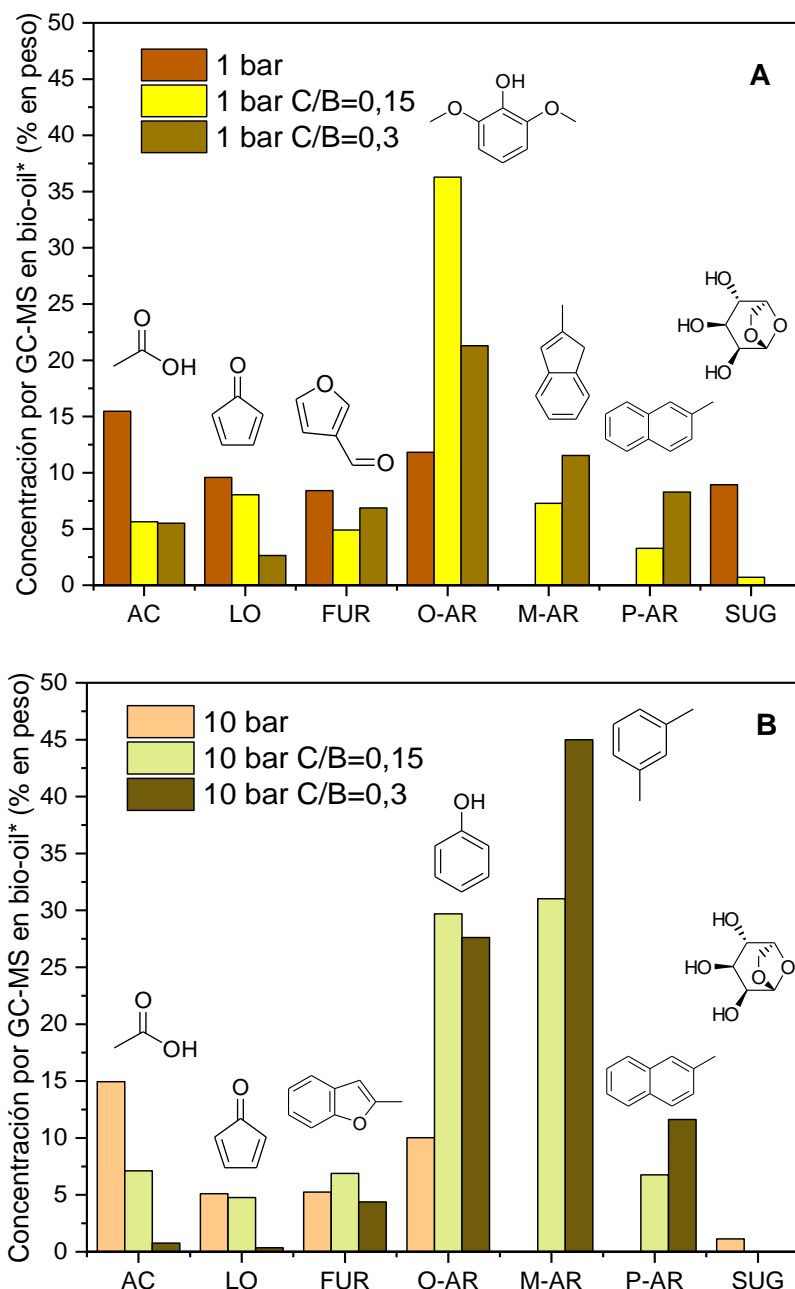


Figura V.2.6. Concentración de familias moleculares (expresada en % (p/p)) detectadas por GC-MS en el bio-oil* obtenido a 1 (A) y 10 bar (B) empleando diferentes relaciones C/B.

El incremento de la relación C/B a 0,3 produjo una significativa reducción de los oxigenados aromáticos, lo que sugiere un mayor grado de oligomerización entre estos compuestos, contribuyendo así a la formación de estructuras poliaromáticas que conforman el coque. La producción de hidrocarburos aromáticos puede justificarse a partir de la oligomerización, ciclación y aromatización de olefinas y de oxigenados ligeros previamente desoxigenados, de acuerdo a lo reportado en la literatura [167]. Otro mecanismo ampliamente estudiado para la formación de estos hidrocarburos es la

cicloadición de Diels-Alder [168–172] entre olefinas y furanos. Las reacciones de aromatización se vieron favorecidas para dar lugar a una mayor concentración de hidrocarburos mono y poliaromáticos.

Como era de esperar, los efectos observados en los experimentos a 1 bar se vieron intensificados con el aumento de presión, especialmente para una relación C/B de 0,3, debido a una mayor interacción de los volátiles con el catalizador. Este fenómeno resultó destacable al observar las proporciones mínimas de ácidos carboxílicos, oxigenados ligeros y azúcares en las condiciones más severas de reacción consideradas.

La conversión del ácido acético, la producción de hidrocarburos aromáticos, la reducción del contenido en oxigenados ligeros y furanos, así como la completa eliminación de los azúcares, fueron las principales variaciones ocasionadas sobre la composición del bio-oil*. Al igual que ocurre con los oxigenados aromáticos, la reducida volatilidad de los furanos y los azúcares, especialmente al incrementar la presión de operación, asegura una alta adsorción en la superficie de la zeolita ZSM-5, dando lugar a una profunda transformación de estos compuestos.

La producción mayoritaria de monoaromáticos a partir de la pirólisis catalítica de biomasa es uno de los objetivos de mayor interés en la presente Tesis Doctoral, ya que esto contribuye al desarrollo de un producto con características más similares a las de un combustible fósil, además de la importancia industrial de esta familia como materia prima química. La mayor concentración de estos compuestos permite reducir los tratamientos posteriores sobre el bio-oil* para mejorar sus propiedades. Por otra parte, la producción de poliaromáticos resulta menos conveniente, ya que muchos de ellos ejercen un impacto negativo desde un punto de vista sanitario y medioambiental. Si bien compuestos como el naftaleno son empleados en la producción de plásticos, colorantes, resinas, etc., presentan unas propiedades carcinógenas para el ser humano y una alta capacidad contaminante en el suelo, de forma que pueden ser absorbidos por las cosechas y acabar presentes en el sector alimentario [173,174]. Por esta razón, se tuvo en cuenta la relación másica de monoaromáticos y poliaromáticos presentes en la composición del bio-oil*, la cual se recoge en la *Tabla V.2.4*.

Tal y como se observó en los resultados recogidos en la *Figura V.2.6*, el incremento de la relación C/B impulsó la formación de hidrocarburos mono y poliaromáticos, tanto a 1 bar como a 10 bar. Sin embargo, la relación M-AR/P-AR experimentó un máximo en las condiciones de presión de 10 bar y carga de catalizador igual a 0,15. En estas condiciones se alcanza, por lo tanto, un compromiso entre la producción de hidrocarburos monoaromáticos y un mínimo impacto medioambiental generado por la

presencia de poliaromáticos. Por otro lado, el incremento de presión a una relación C/B de 0,3 provocó que la relación de hidrocarburos monoaromáticos se multiplique casi por 3, lo que pone de manifiesto que esta variable favorece en mayor medida la formación de monoaromáticos.

Tabla V.2.4. Relación másica de hidrocarburos monoaromáticos (M-AR) y poliaromáticos (P-AR) determinada por GC-MS en las muestras de bio-oil* obtenidas a 1 y 10 bar con una relación C/B de 0,15 y 0,3.

	1 bar	10 bar	1 bar C/B=0,15	10 bar C/B=0,15	1 bar C/B=0,3	10 bar C/B=0,3
Relación M-AR/P-AR (p/p)	-	-	2,2	4,6	1,4	3,9

Una vez determinada la composición molecular del bio-oil* en las diferentes condiciones de operación establecidas en el presente capítulo, se procedió a determinar el rendimiento de fracción de bio-oil* detectada y cuantificada por GC-MS, el cual se recoge en la *Figura V.2.7* para el bio-oil* obtenido a 1 bar (A) y 10 bar (B). Estos resultados muestran una reducción de fracción cuantificada conforme se aumentó la relación C/B a 1 bar. La fracción no cuantificada también siguió esta tendencia. Asimismo, a 10 bar el rendimiento de fracción cuantificada se vio aumentado al introducir una relación C/B de 0,15, mientras que al incrementar ésta a 0,3 experimentó una disminución. A pesar de este comportamiento, el rendimiento de fracción cuantificada fue superior al del ensayo térmico, constituyendo el 89,9 % en peso del bio-oil* total.

La reducción de fracción cuantificada con la relación C/B a 1 bar es atribuida a la formación de gases y agua a partir del bio-oil*, debido al efecto de craqueo y desoxigenación provocado por la zeolita ZSM-5. Por su parte, la disminución de la fracción no cuantificada demuestra que las reacciones de craqueo también afectaron a los oligómeros de mayor peso molecular del bio-oil*, de forma que parte de estos fueron degradados a compuestos con un peso molecular perteneciente al rango de detección del GC-MS. Este fenómeno se correlaciona con el incremento en el contenido en aromáticos oxigenados observado en la *Figura V.2.6* al emplear una relación C/B de 0,15. Por lo tanto, el aumento de la relación C/B involucró una transferencia de fracción no cuantificada a cuantificada.

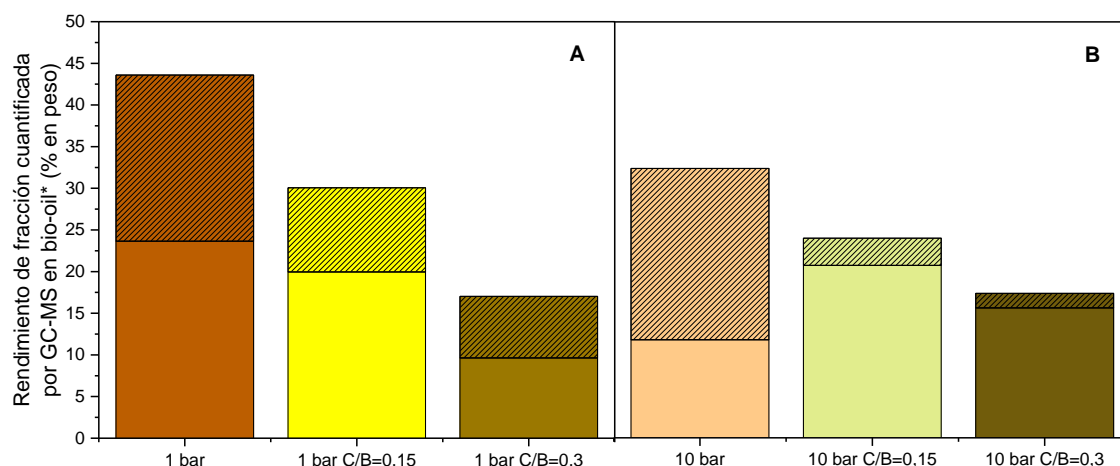


Figura V.2.7. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) por GC-MS de los bio-oils* obtenidos a 1 bar (A) y 10 bar (B) en condiciones térmicas y catalíticas con zeolita ZSM-5 a relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

El aumento de presión provocó un cambio de tendencia sobre los rendimientos de fracción cuantificada a medida que se incrementó la relación C/B. La mayor interacción de los volátiles, favorecida por la presión, sobre una mayor carga de zeolita ZSM-5 promovió en mayor medida tres efectos principales: la oligomerización de olefinas gaseosas para formar compuestos de mayor peso molecular, reacciones de Diels-Alder entre dichas olefinas y los furanos, y una degradación más severa de los oligómeros pesados del bio-oil* [175]. Estos procesos contribuyen a incrementar la proporción de bio-oil* detectada por GC-MS. Asimismo, esto concuerda con la reducción del rendimiento en olefinas con la presión a una relación C/B de 0,3, observada en la *Figura V.2.2*. En definitiva, los altos valores de fracción cuantificada obtenidos mediante la combinación de presiones moderadas y la zeolita ZSM-5 como catalizador resultan beneficiosos en términos de separación de productos de interés.

Con respecto a la fracción no cuantificada, la evolución observada se explica a partir de la condensación de los oligómeros de mayor peso molecular sobre el char y el craqueo de otros oligómeros más ligeros para dar lugar a compuestos detectables por GC-MS.

Así pues, se pone de manifiesto que la pirólisis catalítica a presión conlleva una compleja transformación de la biomasa, ya que involucra numerosas reacciones de diferente naturaleza. La producción de diversos compuestos de interés a través de este proceso puede verse favorecida con el establecimiento de determinadas condiciones de operación. Por esta razón, se determinaron los compuestos presentes en mayor proporción de las distintas familias moleculares detectadas por GC-MS, así como sus respectivas concentraciones en el bio-oil*, tal y como se recoge en la *Tabla V.2.5*.

La identificación de compuestos recopilada en la *Tabla V.2.5* muestra, al igual que en el capítulo V.1, que el ácido acético es el compuesto más representativo de la familia de los carboxílicos. Este compuesto representa el 91,5 % (p/p) del total de ácidos identificados al emplear una relación C/B de 0,3 y 1 bar de presión. Con respecto a los compuestos mayoritarios de la familia de los oxigenados ligeros, se identificaron cetonas cíclicas empleando una relación C/B de 0,15, siendo la más representativa de este tipo la 2-ciclopenten-1-ona. En cuanto a la presencia de furanos, resulta destacable la aparición de compuestos con anillos aromáticos en su estructura, tales como el 3-fenilfurano y el benzofurano, a una relación C/B de 0,3. Por su parte, en la composición mayoritaria de los aromáticos oxigenados destaca la presencia del siringol (2,6-dimetoxifenol) y derivados del mismo. El incremento de la relación C/B a 0,3 dio lugar a la producción mayoritaria de fenol y derivados fenólicos. Asimismo, se observaron concentraciones mayoritarias de hidrocarburos monoaromáticos en todos los ensayos catalíticos, destacando el xileno, el tolueno y, para el ensayo a 1 bar relación C/B de 0,15, el 2-metilindeno. Entre los poliaromáticos detectados, el 2-metilnaftaleno fue el compuesto más representativo. Por otro lado, la introducción de la zeolita ZSM-5 supuso la eliminación completa de azúcares detectables por el GC-MS.

Como se discutió previamente, la generación del ácido acético se ve favorecida por la descomposición de los azúcares, furanos y, en menor medida, de las cadenas laterales de los aromáticos oxigenados [142–144]. No obstante, las condiciones de operación establecidas en la presente Tesis Doctoral fueron lo bastante severas para lograr su conversión a compuestos gaseosos. La formación de la 2-ciclopenten-1-ona identificada en los oxigenados ligeros sugiere un efecto de descomposición de los heterociclos presentes en los azúcares y furanos [176]. La concentración de 3-furaldehído se vio reducida considerablemente con la introducción de la zeolita ZSM-5 en el medio de reacción, evolucionando a fenilfurano, benzofurano y derivados de los mismos. En estudios como los de Cheng y Huber [171] o Carlson y colaboradores [177] se demostró la reactividad de este compuesto mediante cicloadiciones de Diels-Alder, en las cuales intervienen furanos y olefinas de diferentes longitudes de cadena. Este mecanismo podría justificar la mayor producción de tolueno a 10 bar.

Tabla V.2.5. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % (p/p)) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de los ensayos de pirólisis catalítica a presión con la zeolita ZSM-5.

Familia	1 bar C/B=0,15	10 bar C/B=0,15	1 bar C/B=0,3	10 bar C/B=0,3
	Compuesto Concentración (% p/p)			
AC	Ácido acético 4,9	Ácido acético 6,3	Ácido acético 5,0	-
LO	2-Ciclopenten-1-ona 1,1	-	-	-
FUR	3-Furaldehído 1,2	3-Fenilfurano 1,3	3-Fenilfurano 2,1	2-Metilbenzofurano 2,2
		Benzofurano 1,0	Benzofurano 1,6 2-Metilbenzofurano 1,1	Benzofurano 1,5
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 4,0	3,5-Dimetoxi-4- hidroxitolueno 2,9	Fenol 3,4	Cresol 8,1
	3,5-Dimetoxi-4- hidroxitolueno 3,5	Fenol 2,8	Cresol 3,0	
	2,6-Dimetoxi-4-(prop- 1-en-1-il)fenol 1,7	2,6-Dimetoxifenol 2,5	2-Metilfenol 1,9	Fenol 5,7
M-AR	Xileno 1,2	Xileno 11,2	2-Metilindeno 2,4	Xileno 16,6
		Tolueno 4,7	Indeno 2,0	Tolueno 7,3
P-AR	-	2-Metilnaftaleno 1,8	2-Metilnaftaleno 2,1	2-Metilnaftaleno 1,1
		2,6-Dimetilnaftaleno 1,4	2,6-Dimetilnaftaleno 1,3	
SUG	-	-	-	-

A partir de la evolución observada dentro de la familia de los aromáticos oxigenados se dedujo que el empleo de una relación C/B de 0,15 provocó en mayor medida la degradación de los oligómeros de alto peso molecular, promoviendo así el incremento de la formación de siringoles, mientras que al aumentar la carga de catalizador a 0,3 se hizo más notorio el efecto de desoxigenación sobre los grupos alcóxido del anillo aromático, favoreciendo la producción de fenol y alquilfenoles. La desoxigenación de los vapores de pirólisis queda patente al reducirse el número de átomos de oxígeno en los oxigenados aromáticos con el aumento de la carga de zeolita ZSM-5 (los alquilfenoles

tienen un átomo de oxígeno por molécula, mientras que los siringoles, tres). Este fenómeno fue observado por Lazaridis y colaboradores [113] al llevar a cabo la pirólisis catalítica de lignina Kraft sobre la zeolita ZSM-5 empleando una relación C/B de 4 a 500 y 600 °C.

En relación a la producción de hidrocarburos aromáticos a partir de los ensayos realizados a 1 bar, la presencia del 2-metilindeno refuerza el mecanismo de Diels-Alder como una de las posibles rutas involucradas en la formación de hidrocarburos aromáticos [178]. Asimismo, la exhaustiva degradación de los azúcares favoreció también la producción de estos compuestos.

La relación C/B también ejerció un efecto considerable en la distribución de compuestos mayoritarios identificados en el bio-oil* a 10 bar. No se detectaron oxigenados ligeros en proporciones mayoritarias, mientras que la distribución de compuestos representativa de los aromáticos oxigenados experimentó una clara evolución de los siringoles y derivados en favor, principalmente, de fenol y cresol. En lo referente a los hidrocarburos monoaromáticos, se formaron principalmente tolueno y xileno en concentraciones significativas. En cuanto a la obtención de hidrocarburos poliaromáticos, se identificaron el naftaleno y alquilnaftalenos.

V.2.7 Conclusiones

Una vez analizados los resultados de la caracterización de los productos de reacción, pueden extraerse las siguientes conclusiones sobre el efecto de la presión en pirólisis catalítica de roble empleando una zeolita ZSM-5 nanocristalina como catalizador:

- Mientras que en la pirólisis térmica el incremento de presión no ejerce un efecto favorable sobre el bio-oil*, en presencia de la zeolita ZSM-5 ejerce impacto significativo y positivo, en términos de rendimiento de calidad, con un menor contenido en oxígeno y una composición molecular mayoritaria en hidrocarburos aromáticos.
- El incremento de la carga de catalizador de C/B 0,15 a 0,3 en condiciones de pirólisis a 10 bar conduce a una disminución de la formación de coque, así como una atenuación en la pérdida de rendimiento en bio-oil*.
- La selectividad catalítica de descarboxilación se ve favorecida con la presión a diferentes relaciones C/B, mientras que la de descarbonilación no se ve alterada.
- La pérdida de rendimiento energético en el bio-oil* durante su desoxigenación catalítica es atenuada al establecer unas condiciones de presión de 10 bar en la

pirólisis, produciéndose incluso una ganancia de rendimiento energético al emplear una relación C/B de 0,3.

- El diagrama de Van Krevelen demuestra que la combinación de presión y zeolita ZSM-5 en el medio de pirólisis permite la obtención de un bio-oil* que, en lo que respecta a su composición elemental, presenta unas características más similares a las de un combustible fósil.
- El aumento de presión en la pirólisis catalítica ejerce una notable influencia sobre la composición molecular del bio-oil*. A 10 bar y relación C/B de 0,3 se ve favorecida la producción de aromáticos oxigenados e hidrocarburos, así como la conversión de ácidos carboxílicos, oxigenados ligeros, furanos y azúcares.
- El rendimiento de fracción cuantificada por GC-MS del bio-oil* a 10 bar aumenta en presencia de la zeolita ZSM-5 con respecto al ensayo térmico, debido a una mayor descomposición de los oligómeros de alto peso molecular presentes en los vapores de pirólisis primarios y a la oligomerización de olefinas gaseosas.
- El incremento de presión permite una desoxigenación parcial de los compuestos oxigenados aromáticos mediante reacciones de desmetoxilación. De esta forma, se favorece la producción de fenol y alquifenoles en detrimento de los sirringoles.
- La producción en altas concentraciones de tolueno y xileno a 10 bar pone de manifiesto el incremento de la capacidad aromatizante de la zeolita ZSM-5 con la presión.

A la vista de los resultados obtenidos, cabe destacar que la mayor actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 a presión permite reducir la relación C/B, con el ahorro del coste asociado al catalizador. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el aumento de presión conlleva un incremento de los costes de equipo y operación, por lo que resulta necesario establecer un compromiso entre los costes de catalizador y de operación para alcanzar una optimización en la obtención de productos de interés. Por otro lado, y dadas las condiciones de operación estudiadas, el catalizador ejerció un efecto muy severo sobre los vapores de pirólisis. La modulación de la actividad catalítica mediante modificaciones en la acidez y en las propiedades texturales de esta zeolita podría resultar en una mayor producción de hidrocarburos monoaromáticos en el bio-oil*, así como en un mayor rendimiento másico y energético.

Tal y como se dedujo en la discusión del capítulo V.2, el mayor contenido de hidrocarburos monoaromáticos en el bio-oil* obtenido a partir de la pirólisis catalítica a presión fue acompañado de una bajada en el rendimiento másico, lo cual está ligado a la pérdida de masa producida por la eliminación de oxígeno. Una de las propiedades más relevantes del catalizador involucradas en este fenómeno es su acidez. Por ello, se decidió investigar la modificación de las propiedades del catalizador y su influencia sobre el rendimiento másico y energético del bio-oil*, tratando de mantener la selectividad hacia la producción de hidrocarburos aromáticos.

De esta manera se estudió el efecto de la presión en la pirólisis catalítica de biomasa de roble empleando la zeolita ZSM-5 (42) con acidez modificada mediante la impregnación de 3 óxidos metálicos que aportan acidez de Lewis: ZrO_2 , TiO_2 y SnO .

V.3 EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE ROBLE SOBRE ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON Zr, Ti Y Sn

V.3.1 Caracterización de catalizadores zeolíticos modificados

A continuación, se detallan los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores con acidez modificada empleados en la presente Tesis Doctoral, con el objetivo de determinar sus características fisicoquímicas y estructurales. Para los tres catalizadores se incorporó un 10 % (p/p) del óxido correspondiente sobre la superficie de la zeolita.

La *Figura V.3.1* representa el difractograma de rayos X (DRX) de estos catalizadores, analizados en un rango de ángulos de incidencia y difracción de $5 - 90^\circ$. La señal representada para el soporte zeolítico muestra los picos característicos de la estructura MFI, situados en el rango de ángulos $8 - 10^\circ$ y $22 - 25^\circ$ [179]. En los catalizadores modificados puede observarse una reducción de estas señales, lo que sugiere que se produjo un apantallamiento por parte los óxidos metálicos.

No se observan señales de difracción diferentes de las correspondientes al soporte zeolítico, por lo que las pertenecientes a las fases metálicas incorporadas a la zeolita ZSM-5 probablemente sean de baja intensidad y gran anchura. Esto puede atribuirse a una elevada dispersión de la fase sobre el soporte, lo que conlleva la formación de cristales de pequeño tamaño.

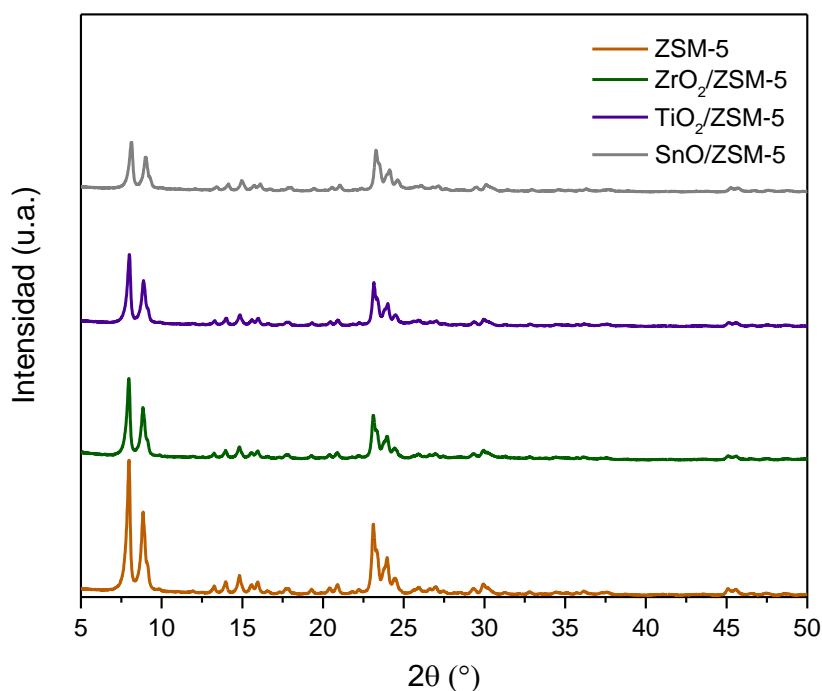


Figura V.3.1. Diagrama DRX de la zeolita ZSM-5 y sus correspondientes modificaciones mediante la impregnación de un 10 % (p/p) de ZrO₂, TiO₂ y SnO.

De cara a las aplicaciones catalíticas de estos catalizadores, es preciso comprobar si, además de la cristalinidad, se vio afectada la porosidad de este material. Por ello, se representa en la *Figura V.3.2* sus isotermas de adsorción y desorción, realizadas en atmósfera de N₂ a 77 K.

Las isotermas representadas se asemejan al modelo de tipo I, si bien cabe destacar una capacidad de adsorción adicional en un rango de presiones relativas de 0,2 – 0,8, atribuyéndose a la formación de multicapas y llenado de mesoporos. A presiones relativas mayores a 0,8 tiene lugar la condensación capilar en los mesoporos y el llenado del espacio interparticular entre los cristales. La incorporación de óxidos metálicos supuso una ligera reducción del volumen de gas adsorbido sobre la región de los microporos, poniendo de manifiesto la cobertura parcial de los mismos por estas partículas.

El efecto ejercido por la impregnación de diferentes fases metálicas queda patente con las propiedades texturales representadas en la *Tabla V.3.1*. La superficie específica (S_{BET}) de los catalizadores fue determinada mediante el modelo BET, mientras que la superficie mesoporosa y externa ($S_{\text{MES+EXT}}$) y el volumen total de poros (V_{T}) fueron estimados a partir de la cantidad total de gas adsorbido a una presión relativa de 0,90. Estos parámetros fueron calculados a partir del método t-plot.

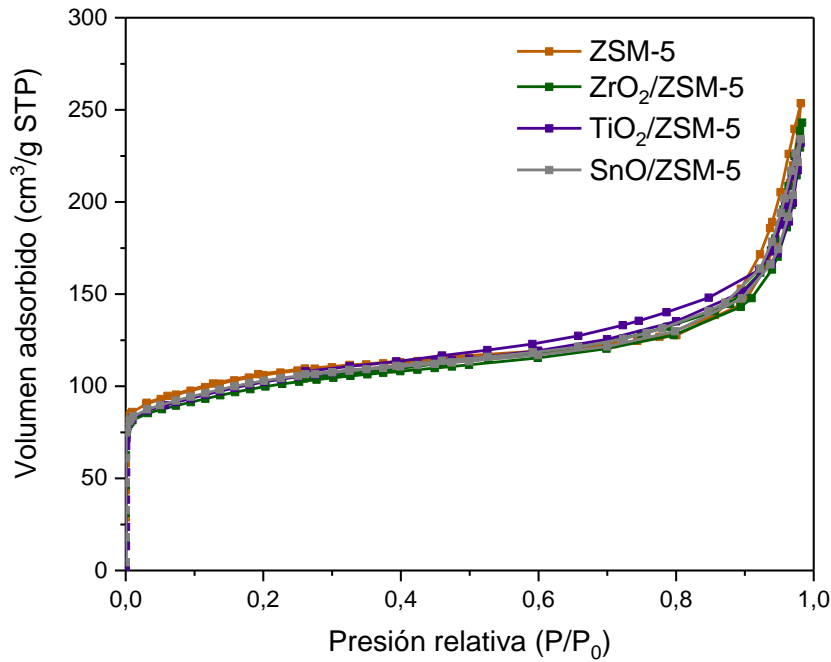


Figura V.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K sobre la zeolita ZSM-5 soporte e impregnada con ZrO₂, TiO₂ y SnO.

La zeolita ZSM-5 presenta una contribución mayoritaria de superficie microporosa (263 m²/g). La reducción de la superficie específica con la modificación de esta zeolita es, en todos los casos, inferior al 10 %, lo que denota que no hubo un bloqueo muy significativo de los microporos. Por lo tanto, estas variaciones son coherentes con la dispersión de los óxidos en la superficie externa de la zeolita.

Tabla V.3.1. Propiedades texturales de la zeolita ZSM-5 soporte e impregnada con ZrO₂, TiO₂ y SnO.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	S _{MES+EXT} (m ² /g)	S _{MIC} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{MIC} (cm ³ /g)
ZSM-5	383	120	263	0,23	0,10
ZrO₂/ZSM-5	359	136	223	0,22	0,09
TiO₂/ZSM-5	369	145	224	0,23	0,09
SnO/ZSM-5	370	134	236	0,23	0,10

Con la idea de confirmar la adecuada dispersión de los óxidos metálicos en la superficie de la zeolita ZSM-5, se obtuvieron imágenes por SEM y EDS, las cuales se representan en la *Figura V.3.3*.

Estas imágenes permiten estimar un tamaño de cristal de 30 – 50 nm en la zeolita ZSM-5, mostrando además con claridad partículas depositadas sobre la superficie zeolítica. En el caso del ZrO₂/ZSM-5 se vislumbran partículas de pequeño tamaño, lo que indica

que la impregnación del ZrO_2 se llevó a cabo adecuadamente. Por el contrario, las imágenes obtenidas a partir de TiO_2 muestran partículas de mayor tamaño, dada su menor densidad en comparación con los otros dos metales, mientras que en el caso del SnO tuvo lugar una aglomeración de partículas más pequeñas. Las imágenes obtenidas por EDS muestran un mapa de densidad electrónica de las diferentes especies atómicas presentes en los catalizadores, y permiten ver el grado de dispersión de los óxidos metálicos en la región seleccionada para los distintos catalizadores.

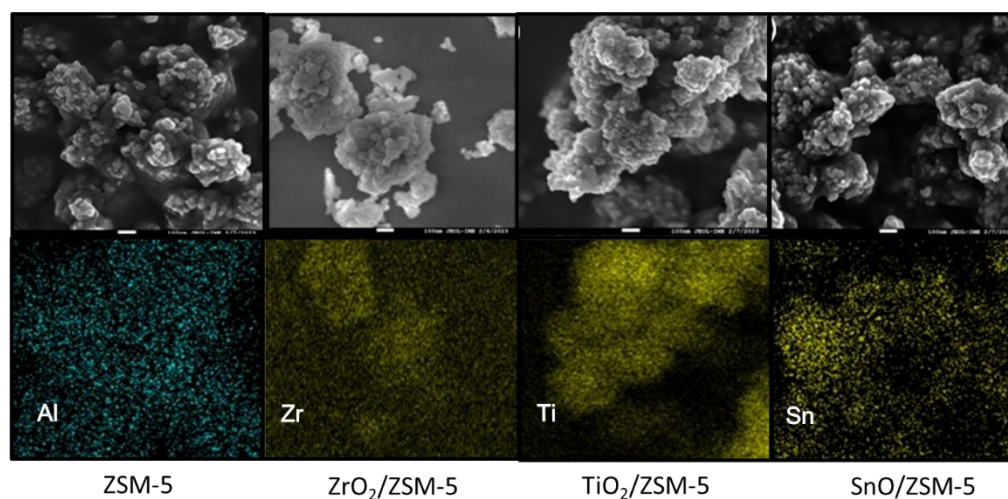


Figura V.3.3. Imágenes SEM y EDS de los catalizadores ZSM-5, $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$, $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ y $\text{SnO}/\text{ZSM-5}$.

Una vez comprobada la presencia de los óxidos metálicos sobre la superficie de la zeolita ZSM-5, se determinó el tipo de acidez que aportan al soporte. Para ello, se realizó un análisis FTIR empleando piridina como molécula sonda y sometiendo las muestras a una temperatura de 150 °C. Asimismo, se evaluó su basicidad mediante el análisis TPD de CO_2 . Las concentraciones de los centros ácidos de Lewis (C_L) y de Brønsted (C_B), así como de CO_2 desorbido para cada muestra son incluidos en la *Tabla V.3.2*. Estos resultados muestran con claridad la reducción en la concentración de centros de Brønsted mediante la impregnación de los diferentes óxidos metálicos, en favor de una mayor presencia de centros de Lewis para el caso del ZrO_2 y el TiO_2 , mientras que la incorporación de SnO lugar incluso a una menor concentración de estos centros que la zeolita sin modificar. No obstante, las variaciones observadas en la acidez de Lewis no fueron significativas, lo que se justifica a partir de la baja dispersión de los óxidos metálicos en la superficie de la zeolita ZSM-5.

En definitiva, la impregnación de los diferentes óxidos metálicos dio lugar a una significativa inhibición de los centros ácidos de Brønsted característicos de la zeolita ZSM-5, siendo este efecto más notorio con el empleo del ZrO_2 .

Tabla V.3.2. Concentración de centros ácidos de Lewis, de Brønsted y de CO_2 desorbido (expresada en mmol/g) de los catalizadores ZSM-5, $ZrO_2/ZSM-5$, $TiO_2/ZSM-5$ y $SnO/ZSM-5$.

Catalizador	C_L (mmol/g)	C_B (mmol/g)	C_{TOT} (mmol/g)	$C_L C_B$	mmol CO_2/g
ZSM-5	0,091	0,205	0,296	0,44	0,107
$ZrO_2/ZSM-5$	0,117	0,149	0,266	0,78	0,057
$TiO_2/ZSM-5$	0,110	0,160	0,270	0,69	0,072
$SnO/ZSM-5$	0,071	0,177	0,248	0,40	0,063

Por su parte, el TPD en CO_2 indica que la impregnación de óxidos metálicos no supuso una aportación de basicidad adicional a la zeolita, sino que provocó la desactivación parcial de los centros básicos preexistentes.

V.3.2 Rendimientos globales de pirólisis

Los ensayos de pirólisis discutidos en el presente capítulo fueron realizados a partir de biomasa de roble a presiones de 1 y 10 bar, empleando una relación C/B de 0,15. Estos experimentos se resumen en la *Tabla V.3.3*.

Tabla V.3.3. Experimentos de pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 con acidez modificada.

Experimento	Biomasa	Presión (bar)	Catalizador	C/B
PC19	Astillas de roble	1	$ZrO_2/ZSM-5$	0,15
PC20	Astillas de roble	10	$ZrO_2/ZSM-5$	0,15
PC21	Astillas de roble	1	$TiO_2/ZSM-5$	0,15
PC22	Astillas de roble	10	$TiO_2/ZSM-5$	0,15
PC23	Astillas de roble	1	$SnO/ZSM-5$	0,15
PC24	Astillas de roble	10	$SnO/ZSM-5$	0,15

La *Figura V.3.4* muestra los rendimientos máxicos globales obtenidos en los experimentos a 1 bar (A) y 10 bar (B), incluyéndose además los ensayos realizados a partir de la zeolita sin impregnar en las mismas condiciones de operación a modo de referencia.

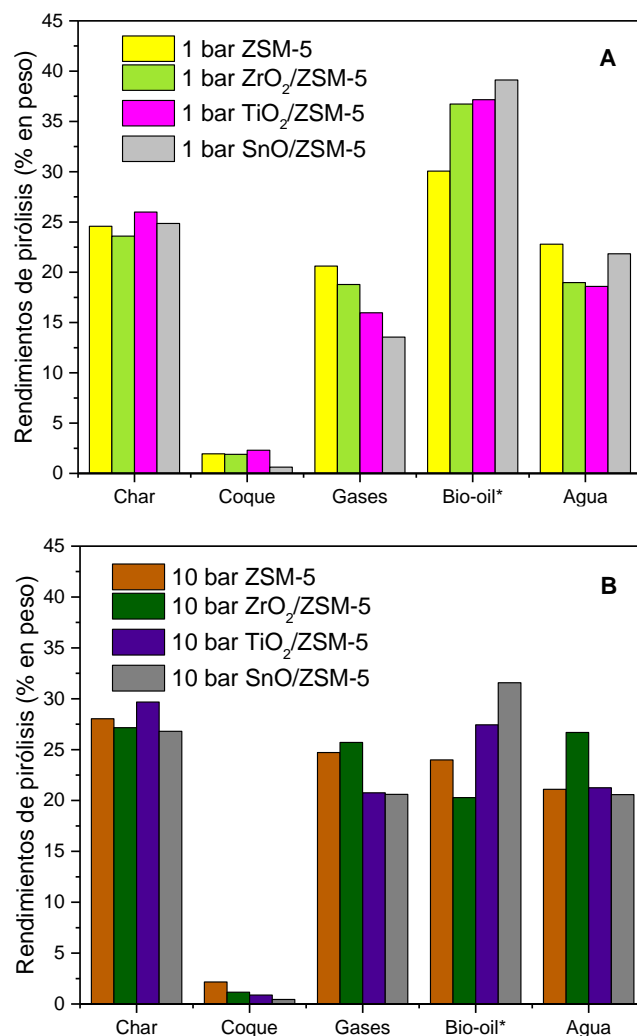


Figura V.3.4. Rendimientos de pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre la zeolita ZSM-5 (42) sin modificar e impregnada con ZrO₂, TiO₂ y SnO a 1 bar (A) y 10 bar (B) y relación C/B de 0,15.

En la *Figura V.3.4A* puede observarse que la impregnación de la zeolita con los diferentes óxidos dio lugar a una menor formación de gases y agua, mientras que, a excepción del SnO/ZSM-5, el rendimiento en coque apenas se vio alterado.

La baja formación de coque con SnO/ZSM-5 sugiere una menor actividad catalítica sobre los vapores de pirólisis primarios, lo que también se pone de manifiesto con un mayor rendimiento de bio-oil*. Esta circunstancia sugiere una menor interacción entre los volátiles y los centros ácidos de Brønsted, ya que estos son los principales responsables de la formación de coque. Únicamente se observaron ligeras diferencias en la producción de agua, lo que indica un leve incremento en la deshidratación de azúcares para formar furanos [96]. La incorporación de Zr y de Ti sobre la zeolita dio

lugar a resultados muy similares a 1 bar, poniendo de manifiesto una actividad catalítica equiparable entre ambos.

Al igual que lo observado en capítulos anteriores, se produjo una mayor producción de char, gases y agua con el aumento de presión a 10 bar (*Figura V.3.4B*), al mismo tiempo que se obtuvo un menor rendimiento de coque y bio-oil*. Las tendencias observadas para el coque demuestran una mayor conversión de los oligómeros presentes en los vapores de pirólisis. En comparación con el ensayo con la zeolita ZSM-5 sin modificar a 10 bar, se observa que los rendimientos de bio-oil* resultaron superiores mediante la impregnación de TiO₂ y SnO, lo que confirma una menor actividad catalítica de estos materiales. La pérdida más pronunciada en el bio-oil* fue observada con el ZrO₂, situándose en este caso por debajo del obtenido a partir de la zeolita sin modificar, atribuyéndose a una mayor formación de gases y agua.

En la *Figura V.3.5* se muestran los rendimientos de los principales compuestos presentes en los gases no condensables. Los resultados obtenidos a 1 bar muestran una producción mayoritaria de CO, CO₂ y olefinas gaseosas con el empleo de ZrO₂/ZSM-5, mientras que a partir de TiO₂ y SnO sobre la zeolita ZSM-5 resultó menos pronunciado. En cambio, con el empleo de SnO/ZSM-5 cabe destacar una mayor producción de H₂.

Al comparar los rendimientos obtenidos con los correspondientes a partir de la zeolita ZSM-5 no modificada, se pone de manifiesto una considerable reducción de la actividad desoxigenante. Por su parte, la producción de CO mediante la impregnación de ZrO₂ resulta coherente con lo demostrado por Hernando y colaboradores [112] al comparar la actividad catalítica de este material con la zeolita de partida. La presencia de este óxido reduce los mecanismos de desoxigenación por descarbonilación en los vapores de pirólisis. Asimismo, los resultados obtenidos indican que la presencia del SnO promueve reacciones de deshidrogenación en los vapores de pirólisis.

El incremento de presión a 10 bar supuso una mayor producción de los compuestos gaseosos con todos los materiales zeolíticos modificados, si bien el incremento de CO₂ no fue significativo. En el caso del ZrO₂, la generación de CO alcanzó valores similares a los obtenidos a partir de la zeolita ZSM-5.

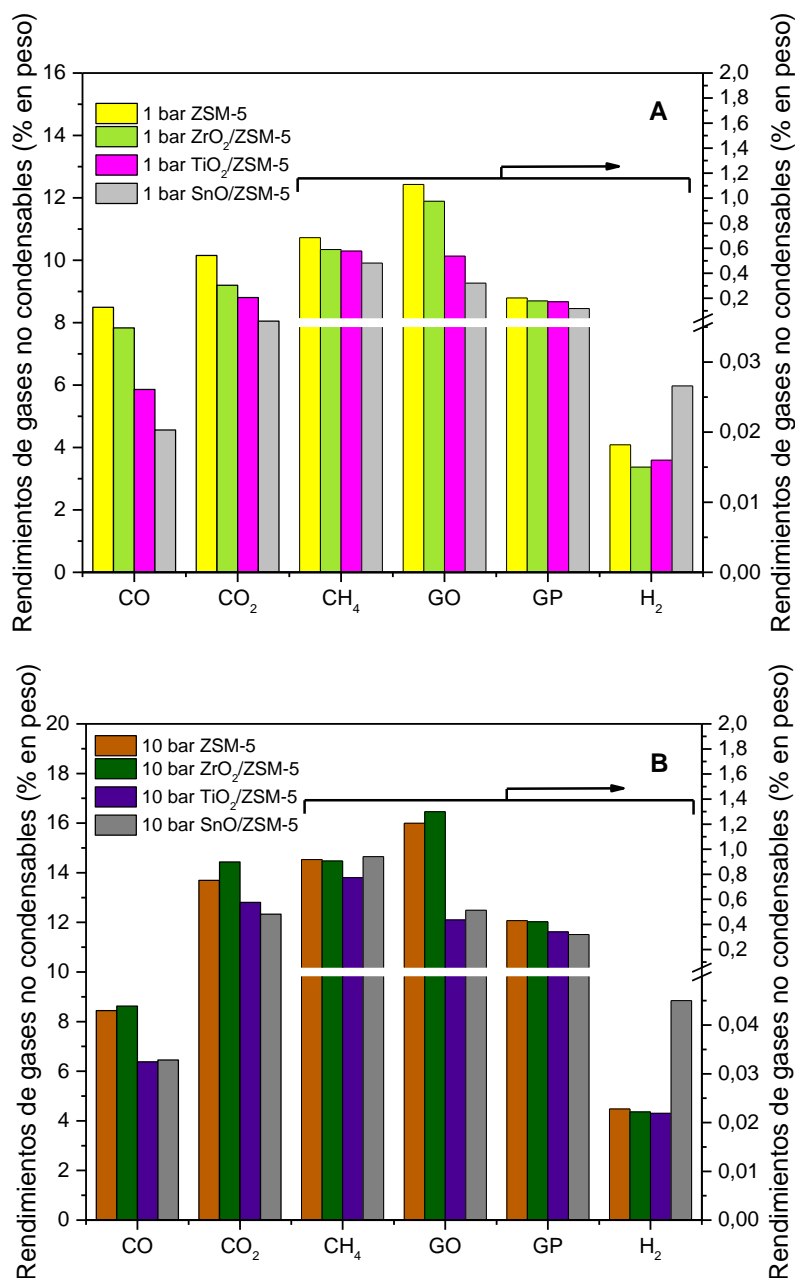


Figura V.3.5. Rendimiento de gases no condensables a partir de la pirólisis catalítica de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 soporte e impregnada con ZrO₂, TiO₂ y SnO a 1 bar (A) y 10 bar (B).

V.3.3 Análisis elemental del bio-oil*

Se analizó la composición elemental del bio-oil* obtenido en los diferentes ensayos considerados en el presente capítulo, cuya representación se muestra en la *Tabla V.3.4*. Los catalizadores modificados ejercieron una menor desoxigenación que la zeolita de referencia a 1 bar, lo que es coherente con el mayor rendimiento en bio-oil* y la menor producción de gases y agua observados en la *Figura V.3.4*.

Tabla V.3.4. Análisis elemental y PCS de las muestras de bio-oil obtenidas a partir de la pirólisis catalítica de roble empleando una relación C/B 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO₂, TiO₂ y SnO a 1 bar y 10 bar.

Muestra de bio-oil*	1 bar ZSM-5	10 bar ZSM-5	1 bar ZrO ₂ /ZSM-5	10 bar ZrO ₂ /ZSM-5	1 bar TiO ₂ /ZSM-5	10 bar TiO ₂ /ZSM-5	1 bar SnO/ZSM-5	10 bar SnO/ZSM-5
C	61,6	67,0	57,1	64,1	55,7	57,2	53,6	55,3
H	7,0	8,0	6,9	8,5	7,4	7,8	6,9	7,4
N	1,1	0,7	1,7	1,6	0,6	0,4	0,7	1,6
S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	30,3	24,3	34,3	25,8	36,3	34,6	38,8	35,7
PCS (MJ/kg bio-oil*)	26,6	30,2	24,5	29,7	24,3	25,5	22,8	24,3

El contenido en carbono e hidrógeno experimenta un crecimiento en todos los casos con la presión, encontrándose la variación más destacable al emplear el ZrO₂/ZSM-5. La composición obtenida con este catalizador a 10 bar es elemental similar a la obtenida con la zeolita ZSM-5. La capacidad desoxigenante del ZrO₂/ZSM-5 a 10 bar resulta coherente con los rendimientos de bio-oil*, agua y gases observados anteriormente.

V.3.4 Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*

Además de determinar el análisis elemental del bio-oil*, se evaluó la eficiencia de desoxigenación ocasionada sobre los vapores de pirólisis. Para ello, se representa en la *Figura V.3.6* el contenido en oxígeno del bio-oil* con respecto su rendimiento másico (A) y energético (B).

Estos resultados indican una mayor eficiencia de desoxigenación por parte de la zeolita ZSM-5 sin impregnar, seguida en segundo lugar del ZrO₂/ZSM-5, aunque con una mayor penalización en los rendimientos. Por su parte, el TiO₂ y el SnO soportados en la zeolita dieron lugar a las mayores penalizaciones de rendimiento, tanto en términos másicos como energéticos. Pese a que también se mejora la desoxigenación con los óxidos de Ti y Sn al incrementar la presión, esta fue muy inferior a la obtenida con la zeolita de partida y la modificada con ZrO₂.

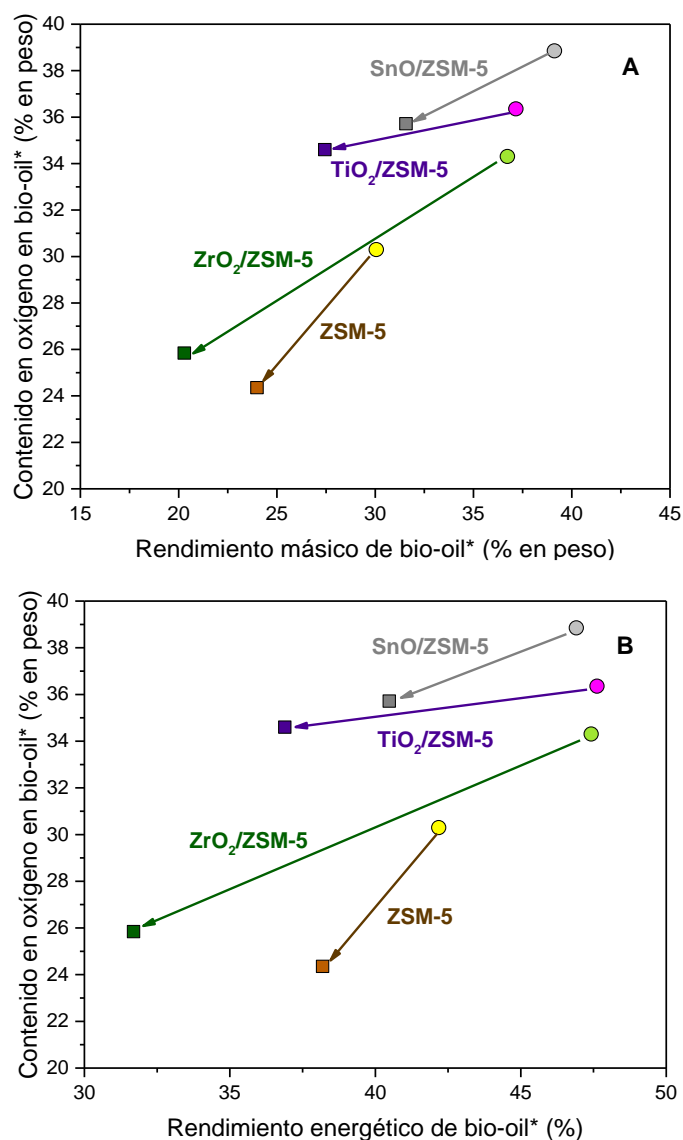


Figura V.3.6. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento másico (expresado en % (p/p)) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) de los bio-oils* obtenidos a 1 bar (○) y 10 bar (◻) en la pirólisis de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO₂, TiO₂ y SnO.

V.3.5 Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada

Una vez discutido el efecto de los diferentes óxidos metálicos en el contenido en oxígeno del bio-oil*, se determinó la distribución de compuestos moleculares. La *Figura V.3.7* muestra la concentración en % (p/p) de las principales familias moleculares presentes en el bio-oil*, determinadas por GC-MS, a 1 bar (A) y 10 bar (B).

De manera global, y considerando los ensayos a 1 bar, el empleo del ZrO₂/ZSM-5 dio lugar a una distribución molecular más similar a la obtenida con la zeolita ZSM-5. Es de

destacar sobre todo la reducción de la producción de oxigenados aromáticos. Por su parte, el $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ dio lugar a concentraciones del 13,4 % (p/p) de ácidos carboxílicos y 26,9 % (p/p) de oxigenados aromáticos, mientras que el SnO promovió una distribución más heterogénea de compuestos.

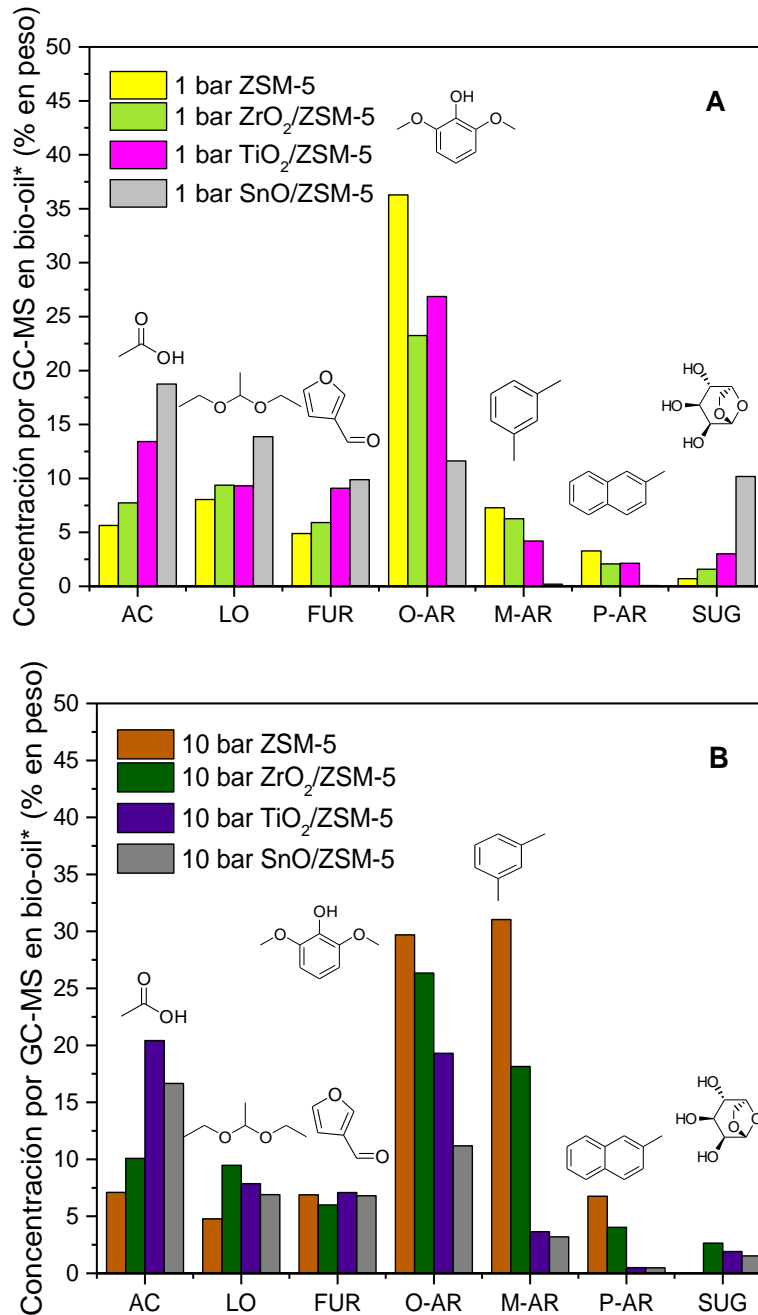


Figura V.3.7. Concentración de familias moleculares (expresadas en % (p/p)) detectadas por GC-MS en las muestras de bio-oil* producido a 1 bar (A) y 10 bar (B) empleando una relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO_2 , TiO_2 y SnO.

Las diferencias apreciadas sugieren una capacidad inferior de craqueo del $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ con respecto a la zeolita sin modificar, debido a una menor concentración de centros ácidos de Brønsted en su estructura. Por su parte, los resultados con SnO sugieren un efecto casi exclusivo de descomposición de los volátiles, lo que queda plasmado en los altos valores de oxigenados alifáticos y azúcares. Sin embargo, la baja concentración de oxigenados aromáticos indica que los mecanismos de craqueo se dieron mayormente sobre compuestos de bajo peso molecular, mientras que los oligómeros de mayor tamaño no se vieron significativamente afectados. En este sentido, el $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ promovió una conversión más profunda de los oligómeros más pesados.

Los resultados representados en la *Figura V.3.7B* demuestran que la actividad catalítica del $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ se vio potenciada con el incremento de presión. La alta conversión de oligómeros que provoca este catalizador, gracias a la mayor presencia y dispersión de centros ácidos de Lewis, quedó patente con el incremento de oxigenados aromáticos y azúcares. Esto último pone de manifiesto una mayor degradación de las unidades de la celulosa. Las concentraciones obtenidas de hidrocarburos aromáticos ponen de manifiesto una mayor capacidad de aromatización del $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$, entre los catalizadores modificados, a 10 bar.

La distribución obtenida a partir de $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ a 10 bar sugiere que la incorporación de Ti favoreció la conversión de parte de los compuestos pesados del bio-oil* en ácidos carboxílicos, produciéndose por lo tanto reacciones diferentes de las promovidas por la zeolita de referencia. Asimismo, la menor concentración de oxigenados aromáticos con respecto a la composición obtenida a 1 bar puede justificarse a partir de un fenómeno de oligomerización para formar compuestos de mayor peso molecular no detectables en el GC-MS.

Se determinó el rendimiento de fracción cuantificada por GC-MS de los bio-oils* discutidos en el presente capítulo, la cual se recoge en la *Figura V.3.8*. El rendimiento obtenido para el $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ a 1 bar fue similar al de la zeolita no modificada, situándose en ambos casos en torno al 20 % (p/p), mientras que los correspondientes al TiO_2 y SnO fueron más elevados. Con respecto a la fracción no detectable, el ZrO_2 aportó el valor más alto a 1 bar (16,7 %).

La fracción cuantificada a 10 bar experimentó un decrecimiento en todos los casos, siendo más notable el ocasionado por SnO/ZSM-5. No obstante, para el caso del ZrO_2 , esta fracción supuso el 77,8 % (p/p) del total de bio-oil* en términos de concentración. Con este mismo catalizador se apreció una disminución significativa de la fracción no cuantificada, mientras que esta no se vio apenas afectada a partir del TiO_2 y del SnO.

Los rendimientos de fracción cuantificada a 1 bar resultan coherentes con los rendimientos globales de bio-oil* observados en la *Figura V.3.6*, dada la producción de gases no condensables en cada caso. Los resultados representados en la *Figura V.3.10B* permiten deducir que la conversión de oligómeros a partir de la impregnación del ZrO_2 sobre la zeolita ZSM-5 resultó significativa únicamente a 10 bar, mientras que con el TiO_2 y el SnO tuvieron lugar fenómenos similares a los discutidos a partir de los ensayos térmicos de pirólisis. Esto es, un efecto mayoritario de descomposición de compuestos ligeros en el bio-oil*, lo que justifica la reducción del rendimiento de fracción detectable, así como una oligomerización de compuestos pertenecientes a dicha fracción, dando lugar a estructuras más complejas que no resultan identificables por el GC-MS.

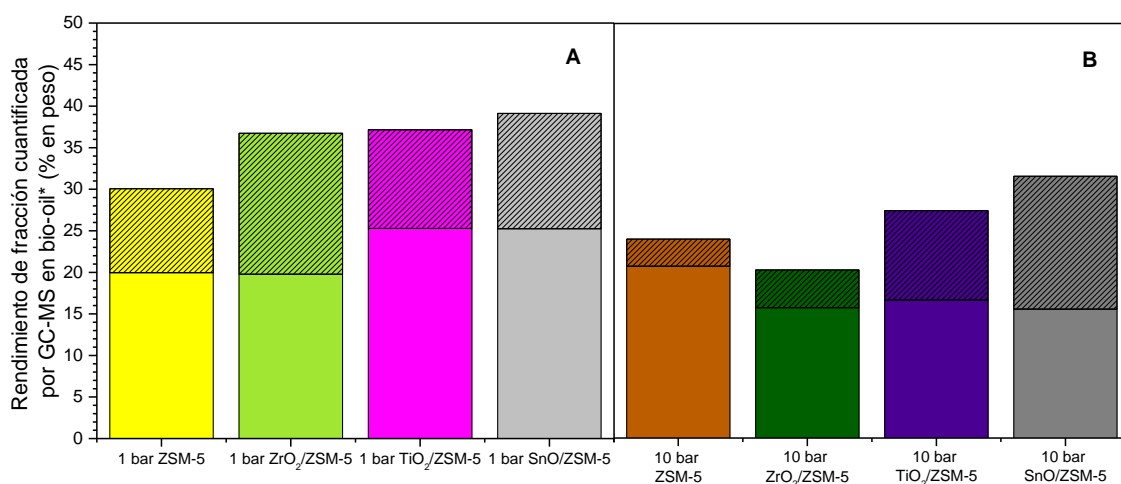


Figura V.3.8. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color degradado) por GC-MS de los bio-oils* obtenidos a 1 bar (A) y 10 bar (B) a una relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO_2 , TiO_2 y SnO.

En la *Tabla V.3.5* se recopiló la distribución de los compuestos mayoritarios presentes en el bio-oil*, así como su correspondiente concentración. Al igual que lo observado en capítulos anteriores, el ácido acético fue el compuesto más abundante de los ácidos carboxílicos, llegando a alcanzar una concentración del 20,1 % (p/p) a 10 bar con TiO_2 /ZSM-5. En el caso de los furanos, el 3-furfural fue el compuesto más representativo, si bien se detectaron también especies como el 5-metil-2-furfural y el 2-dietoxifurano a 1 bar con los catalizadores modificados con TiO_2 y SnO, respectivamente. Del mismo modo, el levoglucosano fue el azúcar principal obtenido en todos los ensayos.

En el caso de la pirólisis con ZrO_2 /ZSM-5, la presencia de fenol a 10 bar indica la desmetoxilación de los oxigenados aromáticos presentes a 1 bar. Asimismo, la familia

de los hidrocarburos monoaromáticos, representada mayormente por el xileno, se vio incrementada con la presión. También se apreció a 10 bar una mayor diversidad de compuestos de esta familia, tales como el tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno. El contenido en xileno no experimentó grandes variaciones con la presión en presencia del $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$, mientras que con el $\text{SnO}/\text{ZSM-5}$ se detectó únicamente a 10 bar en proporciones significativas. No se detectaron en concentraciones mayoritarias hidrocarburos poliaromáticos en ninguno de los casos considerados.

El incremento observado del contenido en ácido acético con la presión empleando ZrO_2 y, especialmente, TiO_2 sobre ZSM-5 como catalizadores pone de manifiesto una mayor conversión de azúcares y furanos. Por el contrario, la formación de ácido acético en presencia del SnO se vio ligeramente aminorada con la presión. La distribución de especies moleculares obtenida con este catalizador es similar a la obtenida en la pirólisis térmica a la misma presión, lo que puede sugerir una amorfización de la zeolita ZSM-5.

Tabla V.3.5. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % (p/p)) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de la pirólisis catalítica a 1 y 10 bar con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 impregnada con ZrO_2 , TiO_2 y SnO.

Familia	1 bar $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$	10 bar $\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 7,17	Ácido acético 9,66
	Dimetoxietano 2,48	Dimetoxietano 2,92
LO	Metil-vinil cetona 1,13	Metil-vinil cetona 1,63
	3-Furfural 1,68	3-Furfural 1,4
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 3,15	2,6-Dimetoxifenol 3,85
	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,61	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,71
	2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol 1,45	Fenol 1,92
	Xileno 1,54	Xileno 6,80
M-AR		Tolueno 3,13
		1,2,4-trimetilbenceno 1,47
P-AR	-	-
SUG	Levoglucosano 1,58	Levoglucosano 2,65

Familia	1 bar TiO ₂ /ZSM-5	10 bar TiO ₂ /ZSM-5
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 12,55	Ácido acético 20,15
LO	Dimetoxietano 1,92	1-Hidroxi-2-propanona 1,27
FUR	3-Furfural 4,62	3-Furfural 4,19
	5-Metil-2-furfural 1,35	
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 4,35	2,6-Dimetoxifenol 4,05
	2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol 2,88	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,51
	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,70	1,2,3-trimetoxi-5-metilbenceno 1,06
M-AR	Xileno 2,08	Xileno 1,68
P-AR	-	-
SUG	Levoglucosano 2,99	Levoglucosano 1,87

Familia	1 bar SnO/ZSM-5	10 bar SnO/ZSM-5
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 17,84	Ácido acético 15,40
LO	Hidroxiacetato de etilo 2,07	-
	Dimetoxietano 1,67	
	1-Hidroxi-2-propanona 1,47	
FUR	3-Furfural 3,06	3-Furfural 3,52
	2-dietoximetilfurano 2,86	
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 2,25	2,6-Dimetoxifenol 2,08
	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 1,22	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 1,36
M-AR	-	Xileno 1,47
P-AR	-	-
SUG	Levoglucosano 8,14	Levoglucosano 1,44

V.3.6 Conclusiones

Una vez analizados y discutidos los resultados obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de roble a presión empleando diferentes óxidos metálicos impregnados sobre la zeolita ZSM-5 para modificar sus propiedades químicas y texturales, se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La modificación de la zeolita ZSM-5 mediante la incorporación de óxidos de Zr, Ti y Sn conlleva una reducción en la concentración de los centros ácidos de Brønsted, así como un incremento de los de tipo Lewis.
- La incorporación de ZrO_2 , TiO_2 y SnO sobre la superficie de la zeolita ZSM-5 no contribuyó a mejorar las propiedades del bio-oil* en el proceso de pirólisis de biomasa a presión.
- La eficiencia de desoxigenación de los catalizadores modificados es inferior a la de la zeolita ZSM-5 en la pirólisis catalítica a 10 bar, siendo la producida por el catalizador $ZrO_2/ZSM-5$ la más destacada.
- El empleo del catalizador $ZrO_2/ZSM-5$ permite una cierta formación de hidrocarburos monoaromáticos, aunque en menor medida que la zeolita ZSM-5. Asimismo, favorece la conversión de oligómeros pesados, lo que implica una mayor producción de oxigenados aromáticos, concretamente siringoles.
- La incorporación del ZrO_2 sobre la zeolita ZSM-5 genera una mayor proporción de bio-oil* detectable por GC-MS en comparación con los otros catalizadores modificados.
- El incremento de presión acentúa la capacidad de aromatización del $ZrO_2/ZSM-5$, gracias a un mayor contacto entre los vapores de pirólisis y la superficie del catalizador.
- La impregnación de TiO_2 y SnO no aporta resultados positivos en cuanto a la calidad del bio-oil* obtenido de la pirólisis de biomasa a presión. Estos óxidos favorecen principalmente la producción de ácidos carboxílicos, debido a un efecto de craqueo sobre los furanos y los compuestos oxigenados ligeros. La acción de estos óxidos provoca, fundamentalmente, una consecuente pérdida de fracción cuantificable por GC-MS en el bio-oil*.
- El incremento de presión a 10 bar no favorece los mecanismos de aromatización con el $TiO_2/ZSM-5$, mientras que provocó una ligera mejoría de la actividad catalítica del $SnO/ZSM-5$.

A partir de los resultados discutidos en el anterior capítulo se dedujo que la incorporación de ZrO_2 , TiO_2 y SnO sobre la zeolita ZSM-5 no proporcionó mejores resultados que la propia zeolita en cuanto a las propiedades del bio-oil*. En el presente capítulo se propone una estrategia alternativa para la modulación de las propiedades físicoquímicas y de acidez en la zeolita ZSM-5, basada en la impregnación de óxidos metálicos con propiedades básicas. El objetivo de dicha alternativa es averiguar si la presencia de basicidad en la superficie de la zeolita contribuye a mejorar las características del bio-oil* en lo referente al contenido en oxígeno e hidrocarburos aromáticos en su composición.

V.4 EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE BIOMASA DE ROBLE SOBRE ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON Mg, Ca Y K

En los últimos años, se ha empleado una amplia variedad de óxidos metálicos con propiedades básicas en procesos de pirólisis catalítica con el objetivo de promover mecanismos de cetonización y condensación aldólica de ácidos carboxílicos y otros compuestos con grupos carbonilo [62,180], con la consiguiente liberación de CO_2 y H_2O , respectivamente. Estas reacciones pueden contribuir a una mayor desoxigenación del bio-oil*. En este sentido, el grupo de Feroso [181] llevó a cabo la impregnación de MgO sobre una zeolita ZSM-5 de estructura laminar para su aplicación en pirólisis catalítica de madera de eucalipto. Los resultados obtenidos en este estudio indican que la incorporación de MgO permitió la obtención de mayores rendimientos máxicos de bio-oil*, así como una menor producción de hidrocarburos poliaromáticos y coque. En línea con estos resultados, Liu y colaboradores [62] pusieron de manifiesto un incremento del PCS y un menor contenido de oxígeno en el bio-oil* empleando MgO como catalizador. Por su parte, la aplicación de CaO en procesos de pirólisis ha reportado en diversos estudios una eliminación eficaz de azúcares y una considerable producción de hidrocarburos alifáticos [150,162]. El grupo de Sun observó, asimismo, una notable formación de compuestos fenólicos con el empleo de este catalizador [182]. También cabe destacar la incorporación de K mediante intercambio iónico parcial en la zeolita ZSM-5, de forma que los iones K^+ sustituyen a los H^+ (responsables de la acidez de Brönsted) de la zeolita. En la investigación realizada por López-Renau y colaboradores [183] se llevó a cabo la pirólisis catalítica de paja de trigo empleando K-ZSM-5 como catalizador en un rango de relación C/B de 0,2 – 0,8, y se comprobó que la desoxigenación ocasionada sobre el bio-oil*, pese a ser menos exhaustiva que con la zeolita ZSM-5, fue acompañada de una menor pérdida de masa y energía. Asimismo, el trabajo de Mullen y colaboradores [184] se enfocó en el empleo de K-ZSM-5 en la

pirólisis catalítica de diversas materias de partida, tales como biomasa herbácea, celulosa, xilano y lignina, revelando una mayor producción de furanos y compuestos fenólicos con respecto a la zeolita convencional.

Dadas las prometedoras propiedades que ofrecen los óxidos metálicos de carácter básico, en el presente capítulo se discute el efecto de la presión en la pirólisis catalítica de roble sobre la zeolita ZSM-5 modificada por impregnación húmeda de MgO y CaO al 10 % (p/p) y por intercambio iónico de K.

V.4.1 Caracterización de los catalizadores zeolíticos modificados

La *Figura V.4.1* muestra los diagramas DRX de estos catalizadores, observándose en todos los casos reflexiones típicas de la estructura MFI, situadas en los intervalos 8 – 10 y 20 – 26 °. La presencia de estos picos corrobora la estabilidad estructural de la zeolita ZSM-5 tras de su modificación. No obstante, se produjo una disminución en su intensidad, lo que indica un ligero apantallamiento de los óxidos metálicos. En el caso del MgO/ZSM-5 se observó una señal de baja intensidad a 44 °, correspondiente con la fase cúbica del MgO [185], lo que supone la formación de pequeños cristales de este compuesto sobre la superficie de la zeolita.

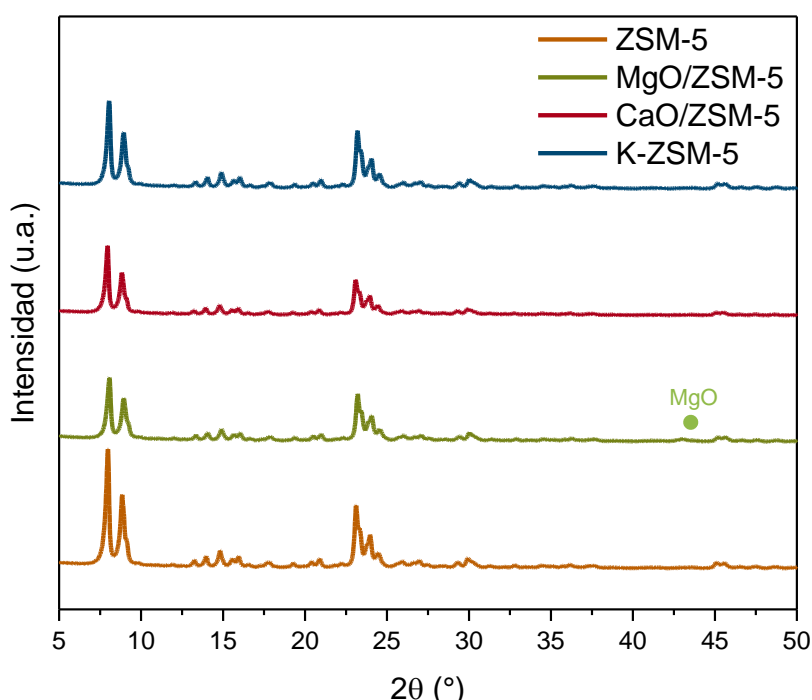


Figura V.4.1. Diagrama DRX de zeolita ZSM-5 soporte y modificada con MgO, CaO y K.

Con el objetivo de evaluar la influencia de las fases metálicas sobre las propiedades texturales de la zeolita ZSM-5, se representan en la *Figura V.4.2* las isotermas de

adsorción – desorción de N₂ a 77 K de los distintos catalizadores. Asimismo, la *Tabla V.4.1* reúne las propiedades texturales determinadas a partir de las isotermas de adsorción. La impregnación con MgO, y especialmente CaO, provocó una brusca disminución de la superficie microporosa en el soporte zeolítico, tal y como evidencia el bajo volumen de N₂ adsorbido en el rango de presiones relativas de 0 – 0,1. Este fenómeno pone de manifiesto el bloqueo de microporos por la dispersión de los óxidos metálicos sobre la superficie de la zeolita ZSM-5, lo que también explica la menor intensidad en las señales de DRX observada en la *Figura V.4.1*. En cambio, la isoterma obtenida en el caso del K-ZSM-5 resulta bastante similar a la de la zeolita de partida, debido a que el K se introduce en su mayor parte como catión asociado a las cargas negativas de los átomos de Al, y no como óxido, por lo que la porosidad de la zeolita apenas se vio afectada.

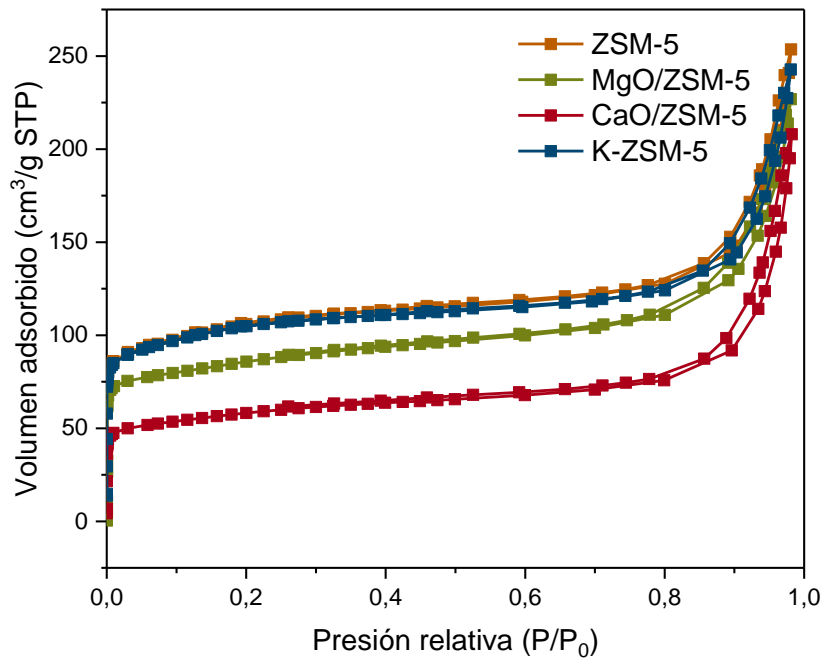


Figura V.4.2. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de la zeolita ZSM-5 soporte y modificada con MgO, CaO y K.

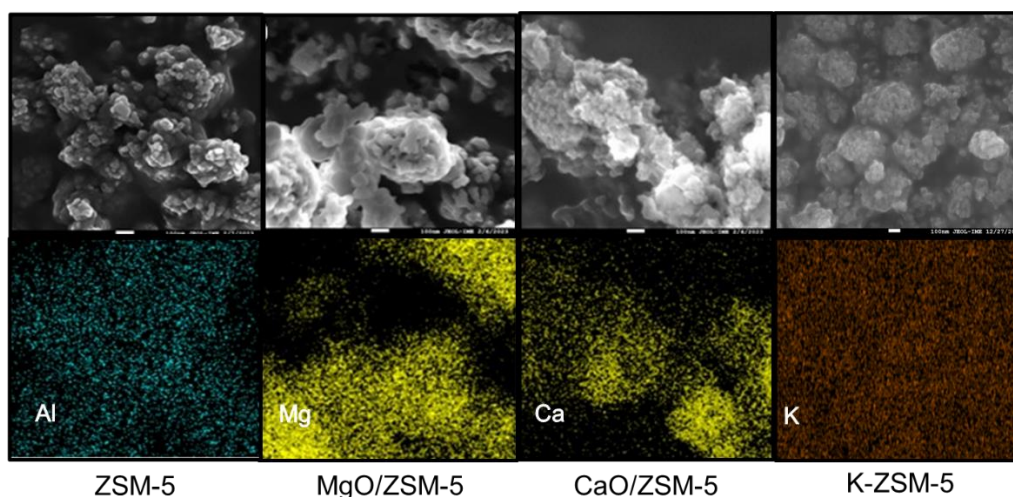
En el tramo de presiones relativas de 0,1 – 0,8 se observa un incremento gradual del volumen de N₂ adsorbido, atribuido a la mesoporosidad y superficie externa. Esta fracción de la porosidad total no se vio afectada por la impregnación de MgO y CaO. Asimismo, en el tramo de presiones relativas de 0,8 – 0,9 tiene lugar un incremento notable del volumen de gas retenido en la superficie del sólido, correspondiente a la porosidad interparticular.

Tabla V.4.1. Tabla de propiedades texturales de la zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{MES+EXT}}$ (m^2/g)	S_{MIC} (m^2/g)	V_{T} (cm^3/g)	V_{MIC} (cm^3/g)
ZSM-5	383	120	263	0,23	0,10
MgO/ZSM-5	316	118	198	0,21	0,08
CaO/ZSM-5	212	86	126	0,14	0,05
K-ZSM-5	380	102	278	0,22	0,12

La *Tabla V.4.1* muestra la pérdida de área superficial total (S_{BET}) ocasionada a raíz de la impregnación de MgO y CaO, siendo esta más pronunciada en la región microporosa, lo que también se ve plasmado en el volumen de microporos.

En la *Figura V.4.3* se representan las imágenes SEM y EDS de los catalizadores considerados en el presente capítulo. Las impregnaciones de MgO y CaO dieron lugar a una distribución heterogénea de tamaños de partícula, lo que se distingue con mayor claridad en las imágenes obtenidas por EDS.

**Figura V.4.3.** Imágenes SEM y EDS de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K.

La densidad electrónica de estos óxidos metálicos varía en función de la región de la muestra considerada. Esta heterogeneidad en la dispersión de las fases metálicas es atribuida a la alta carga de óxido (10 % (p/p)) seleccionada para la impregnación. No obstante, el CaO se incorporó más homogéneamente que el MgO. Cabe pensar que una gran parte del CaO se depositó en los microporos de la zeolita ZSM-5, lo que justificaría la mayor reducción de la superficie microporosa observada en la *Tabla V.4.1*, mientras que la parte que no accedió a estos microporos se depositó como partículas

aglomeradas en la superficie externa. Por el contrario, la incorporación de K mediante intercambio iónico dio lugar a una distribución mucho más uniforme de la carga metálica, observándose una homogeneidad similar a la observada para el caso del aluminio en la zeolita ZSM-5.

En la *Tabla V.4.2* se muestra la concentración de centros ácidos de Lewis y de Brønsted determinados por FTIR a 150 °C, así como la concentración de CO₂ desorbido en ensayos de TPD, expresadas en mmol/g. Estos resultados confirman el considerable incremento de centros ácidos de Lewis en presencia de óxidos metálicos de carácter básico en la zeolita ZSM-5, así como a partir del intercambio iónico con K, en detrimento de los centros ácidos de Brønsted, los cuales sufrieron una reducción significativa. Por su parte, el aumento de basicidad fue más notable con la incorporación de MgO, mientras que el K no supuso una aportación adicional en este sentido.

Tabla V.4.2. Concentración de centros ácidos de Lewis (C_L), de Brønsted (C_B) y de centros básicos expresada de los catalizadores ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5.

Catalizador	C _L (mmol/g)	C _B (mmol/g)	C _T (mmol/g)	C _L /C _B	mmol CO ₂ /g
ZSM-5	0,091	0,205	0,296	0,44	0,107
MgO/ZSM-5	0,247	0,048	0,295	5,14	0,215
CaO/ZSM-5	0,226	0,025	0,251	9,04	0,186
K-ZSM-5	0,211	0,029	0,240	7,28	0,091

V.4.2 Rendimientos globales de pirólisis

Una vez determinadas las características químicas y texturales de los catalizadores, se procedió a su aplicación en ensayos de pirólisis con biomasa de roble. La *Tabla V.4.3* muestra los ensayos considerados en el presente capítulo.

Tabla V.4.3. Experimentos de pirólisis catalítica de biomasa de roble con catalizadores básicos.

Ensayo	Biomasa	Presión (bar)	Catalizador	C/B
PC25	Astillas de roble	1	MgO/ZSM-5	0,15
PC26	Astillas de roble	10	MgO/ZSM-5	0,15
PC27	Astillas de roble	1	CaO/ZSM-5	0,15
PC28	Astillas de roble	10	CaO/ZSM-5	0,15
PC29	Astillas de roble	1	K-ZSM-5	0,15
PC30	Astillas de roble	10	K-ZSM-5	0,15

La *Figura V.4.4* muestra los rendimientos máxicos de las principales fracciones obtenidas a partir de la pirólisis de roble empleando la zeolita ZSM-5 de partida y modificada con MgO, CaO y K a 1 bar (A) y 10 bar (B). La producción de coque y gases a 1 bar se vio atenuada en todos los casos con respecto al ensayo con la zeolita de partida. Con respecto al rendimiento en bio-oil*, el valor más elevado se obtuvo a partir del MgO/ZSM-5, siendo éste del 39,0 % (p/p), mientras que la producción de agua resultó más baja, situándose en el 17,2 %. En el caso de los catalizadores modificados con CaO y K, esta resultó similar al de la zeolita ZSM-5.

La menor producción de coque a partir de los catalizadores modificados se debe a una disminución de su acidez de Brönsted, la cual contribuye en gran medida a la formación de este producto [150]. Por su parte, el decrecimiento observado en la producción de gases no condensables con el empleo de los catalizadores básicos es debido a una menor conversión de los compuestos más ligeros de los vapores de pirólisis primarios.

Con el aumento de presión a 10 bar, el rendimiento de coque se vio aún más reducido con todos los catalizadores modificados. Además, en presencia de CaO y K se provocó una mayor producción de gases, siendo en el caso del CaO/ZSM-5 superior al de la zeolita de partida, lo que también queda plasmado en un menor rendimiento a bio-oil* y agua. Estos resultados sugieren que la mayor acidez de Lewis aportada por el CaO contribuyó a una mayor reactividad sobre los vapores de pirólisis. Las tendencias obtenidas en la producción de agua resultan coherentes con el trabajo realizado por Lin y colaboradores [186], quienes pusieron de manifiesto que la presencia del ion Ca^{2+} favorece los mecanismos de deshidratación en la pirólisis de biomasa.

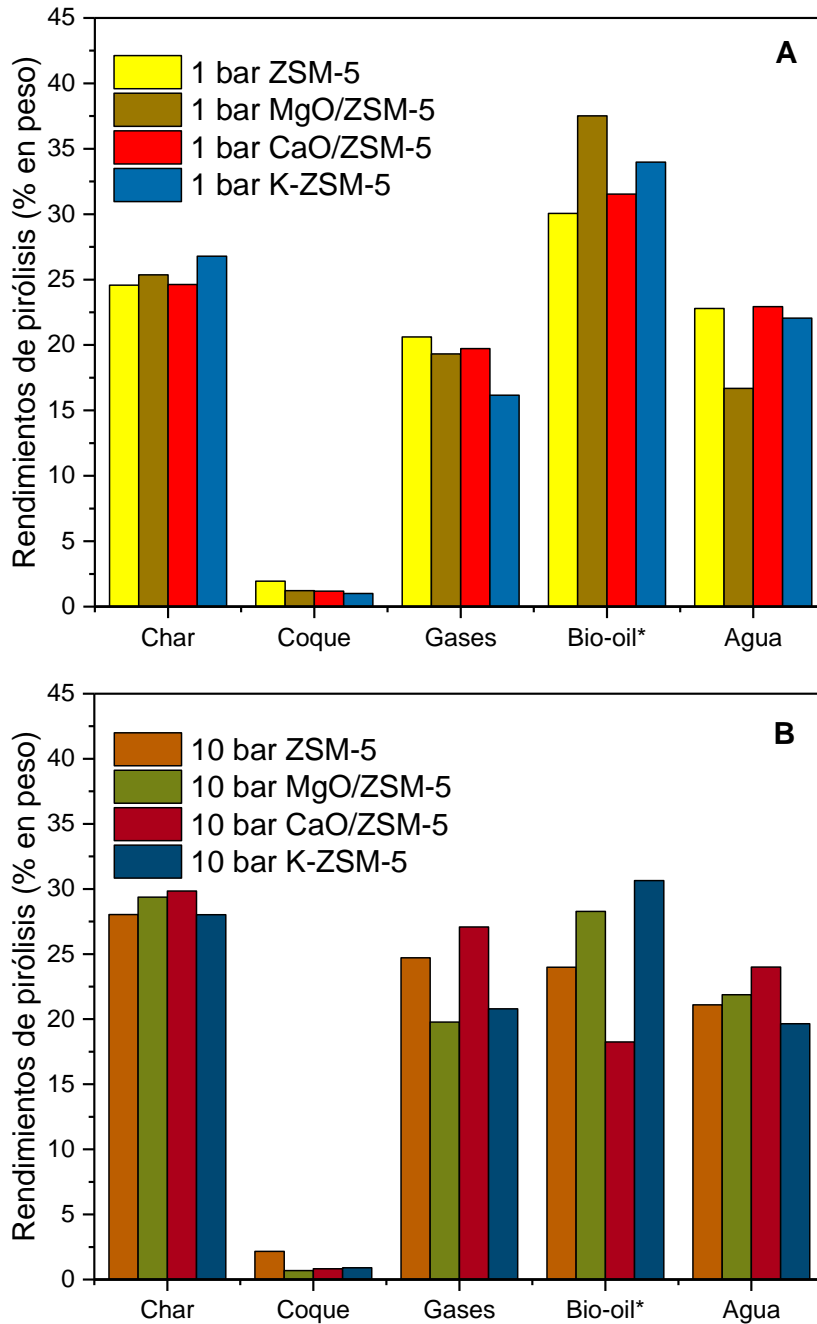


Figura V.4.4. Rendimientos de pirólisis catalítica de biomasa de roble con los catalizadores ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5 a 1 bar (A) y 10 bar (B) y relación C/B de 0,15.

En la *Figura V.4.5* se representa el rendimiento de los principales compuestos detectados en los gases de pirólisis a 1 bar (A) y 10 bar (B). Los resultados obtenidos a 1 bar muestran una disminución en la formación de CO con todos los catalizadores modificados respecto de la zeolita de partida, lo que pone de manifiesto la capacidad de descarbonilación que ejercen los centros ácidos de Brønsted característicos de la zeolita ZSM-5. Por su parte, los valores más bajos de liberación de CO y CO₂ de los volátiles

fueron obtenidos por el catalizador K-ZSM-5, denotando una baja capacidad desoxigenante.

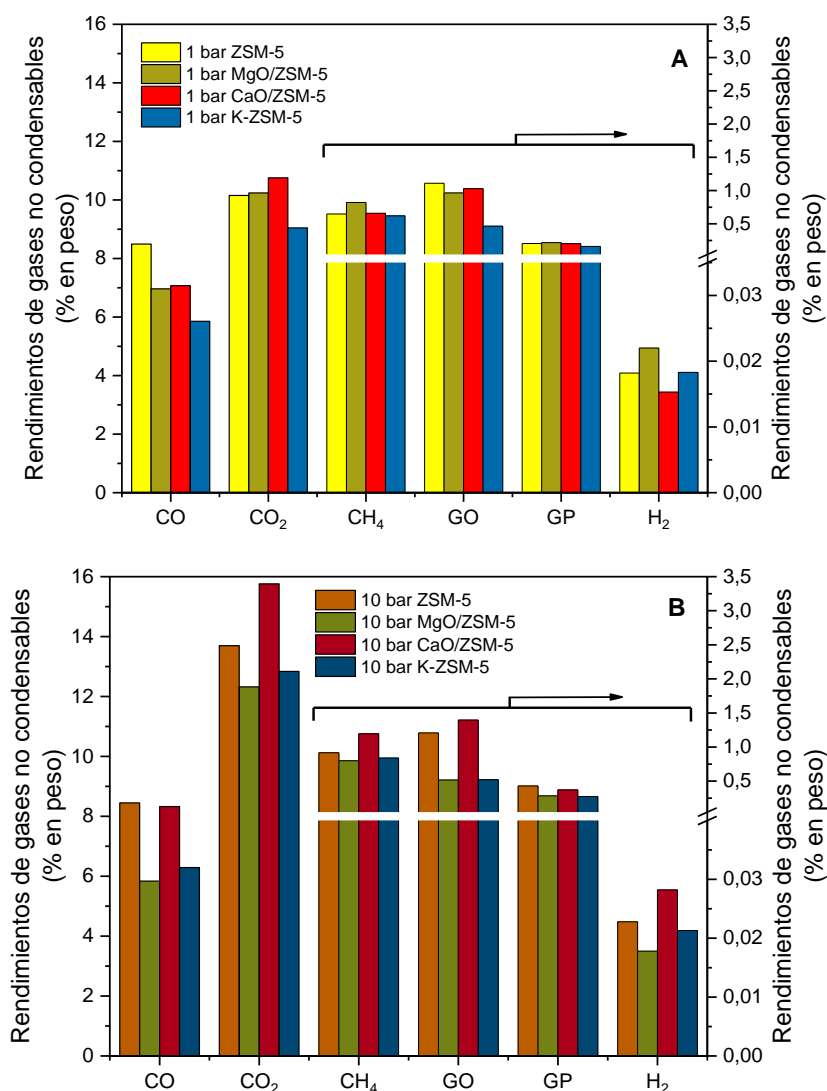


Figura V.4.5. Rendimiento de gases no condensables a partir de la pirólisis catalítica de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K a 1 bar (A) y 10 bar (B).

El incremento de presión a 10 bar no provocó cambios considerables en los rendimientos de CH₄, CO, olefinas y parafinas. Por el contrario, la producción de CO₂ experimentó un crecimiento considerable en todos los casos, principalmente al emplear CaO/ZSM-5, siendo en este caso superior a la de la zeolita de partida. Este óxido ha sido reportado previamente en bibliografía como un agente eficiente en la eliminación de CO₂ en pirólisis de biomasa [186]. El aumento significativo de la relación CO₂/CO experimentada con el catalizador CaO/ZSM-5 resulta de interés, ya que permite la desoxigenación del bio-oil* de manera más eficiente.

V.4.3 Análisis elemental del bio-oil*

El análisis elemental de los bio-oils* permitió confirmar si la desoxigenación observada a partir del CaO/ZSM-5 dio lugar a un producto con menor contenido en oxígeno. La *Tabla V.4.4* muestra el contenido en C, H, N, S y O y el PCS del bio-oil* obtenido en los diferentes ensayos. El incremento de presión provocó un mayor contenido en carbono en todos los casos. A diferencia de lo observado a partir de los ensayos con la zeolita de partida, con el empleo de los catalizadores modificados se produjo una ligera disminución del contenido en hidrógeno. También se vio reducido el contenido en oxígeno, lo que originó un pequeño aumento del PCS.

Tabla V.4.4. Análisis elemental y PCS de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar mediante la pirólisis catalítica de roble empleando ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5 como catalizadores.

Muestra de bio-oil*	1 bar ZSM-5	10 bar ZSM-5	1 bar MgO/ZSM-5	10 bar MgO/ZSM-5	1 bar CaO/ZSM-5	10 bar CaO/ZSM-5	1 bar K-ZSM-5	10 bar K-ZSM-5
C	61,6	67,0	52,6	58,7	54,8	56,9	51,3	54,3
H	7,0	8,0	7,4	7,3	8,1	7,4	7,4	7,2
N	1,1	0,7	1,0	1,6	1,1	1,4	0,7	1,0
S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	30,3	24,3	39,0	32,4	36,0	34,3	40,6	37,5
PCS (MJ/kg bio-oil*)	26,6	30,2	23,1	25,7	25,0	25,1	22,4	23,5

La reducción de oxígeno más pronunciada con la presión tuvo lugar empleando MgO/ZSM-5. Por su parte, la desoxigenación del bio-oil* a partir del CaO/ZSM-5 no fue destacable a 10 bar, viéndose una baja reducción del contenido en oxígeno con respecto al obtenido a 1 bar. Por lo tanto, la alta relación CO₂/CO observada anteriormente en la *Figura V.4.5* no se debió a una mayor desoxigenación del bio-oil*, lo que sugiere un posible efecto de descarbonatación sobre el catalizador CaO/ZSM-5. Asimismo, la composición elemental del bio-oil* obtenido a partir de la K-ZSM-5 no sufrió grandes variaciones con la presión, de modo que la interacción entre los vapores de pirólisis y el catalizador no se vio mejorada en estas condiciones.

V.4.4 Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*

Para determinar el grado de eficiencia de desoxigenación promovido por los diferentes catalizadores considerados en el presente capítulo, se representa en la *Figura V.4.6* el contenido en oxígeno con respecto al rendimiento másico (A) y energético (B) del bio-oil*.

Como es de esperar, los resultados representados muestran una menor eficiencia de desoxigenación en los catalizadores modificados con respecto a la zeolita ZSM-5. En este contexto, el MgO/ZSM-5 muestra las mejores propiedades. La línea casi horizontal del bio-oil* obtenido con el empleo del CaO/ZSM-5 denota la elevada pérdida de rendimiento en bio-oil* con respecto a la desoxigenación ocasionada en el mismo. El correspondiente al empleo del K-ZSM-5 muestra una pendiente similar a la del MgO/ZSM-5. Sin embargo, la variación de rendimiento y de contenido en oxígeno fueron poco significativas con la incorporación de K en la zeolita, lo que es coherente con la investigación realizada por López-Renau y colaboradores [183].

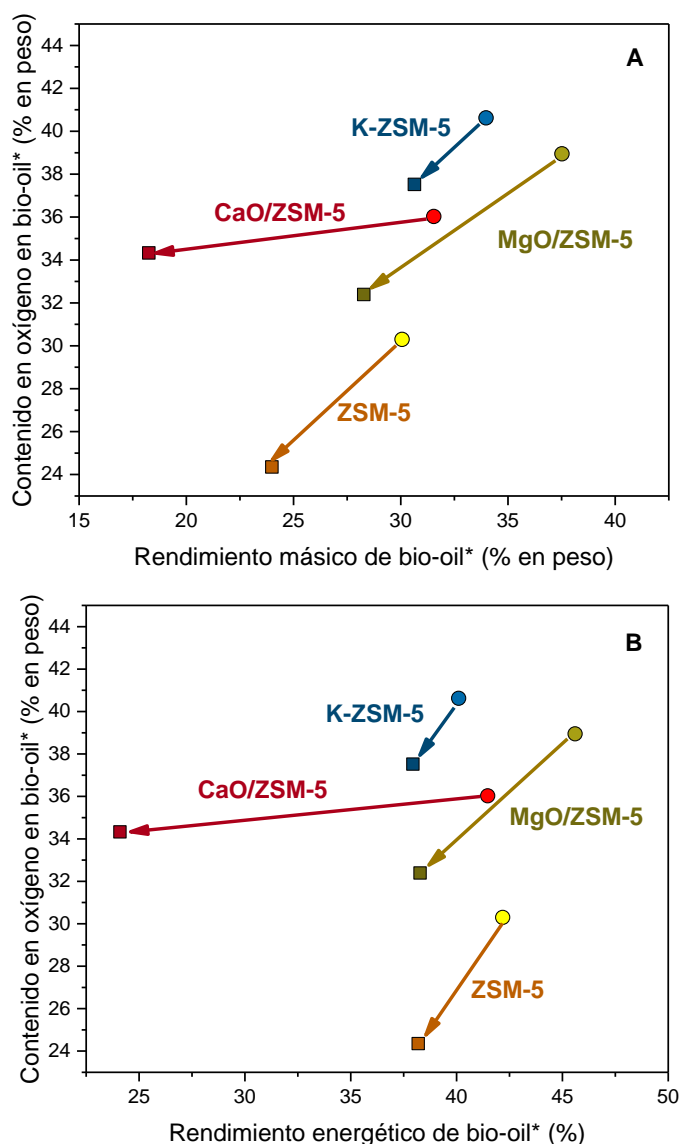


Figura V.4.6. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento másico (expresado en % en peso) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar en la pirólisis de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K a 1 bar (○) y 10 bar (□).

V.4.5 Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada

Para determinar la influencia de la basicidad incorporada en la zeolita ZSM-5 sobre la composición molecular, se representa en la *Figura V.4.7* el análisis GC-MS de los bio-oils* obtenidos a 1 bar (A) y 10 bar (B). Los resultados obtenidos a 1 bar muestran una mayor producción de ácidos carboxílicos con el empleo de los catalizadores modificados, destacando principalmente una concentración del 13,9 % (p/p) en presencia del K-ZSM-5. Las familias de oxigenados ligeros y furanos no experimentaron notables variaciones con la modificación de la zeolita. Por el contrario, el contenido en oxigenados e hidrocarburos aromáticos sufrió un brusco descenso en todos los casos con respecto al empleo de la zeolita de partida. El valor más alto para los monoaromáticos se obtuvo a partir del CaO/ZSM-5 (2 % (p/p)). En lo referente a la producción de azúcares, cabe destacar una conversión más exhaustiva de los mismos en presencia de CaO.

La mayor formación de ácidos carboxílicos mediante la incorporación de centros básicos sobre la zeolita ZSM-5 sugiere una atenuación en la conversión de los vapores de pirólisis. Tal y como se comentó en capítulos anteriores, la elevada acidez de esta zeolita facilitó la degradación del ácido acético a compuestos más elementales, liberándose CO y CO₂ [166]. La reducción de la acidez de Brønsted provocó que los furanos y azúcares se vieron sometidos a procesos de descomposición para formar ácidos carboxílicos, y estos posteriormente no sufrieron una degradación adicional. Esta menor acidez pone de manifiesto, a su vez, una menor despolimerización de los oligómeros de alto peso molecular, dando lugar a una menor concentración de oxigenados aromáticos. La capacidad aromatizante de la zeolita ZSM-5 también se vio atenuada con la reducción de este tipo de acidez, de modo que la formación de hidrocarburos aromáticos no fue significativa.

En lo referente a la conversión de los azúcares, los resultados obtenidos con el empleo de CaO/ZSM-5 resultan coherentes con el estudio realizado por Liu y colaboradores [62], quienes destacaron la efectiva eliminación de estos compuestos con el empleo de este catalizador.

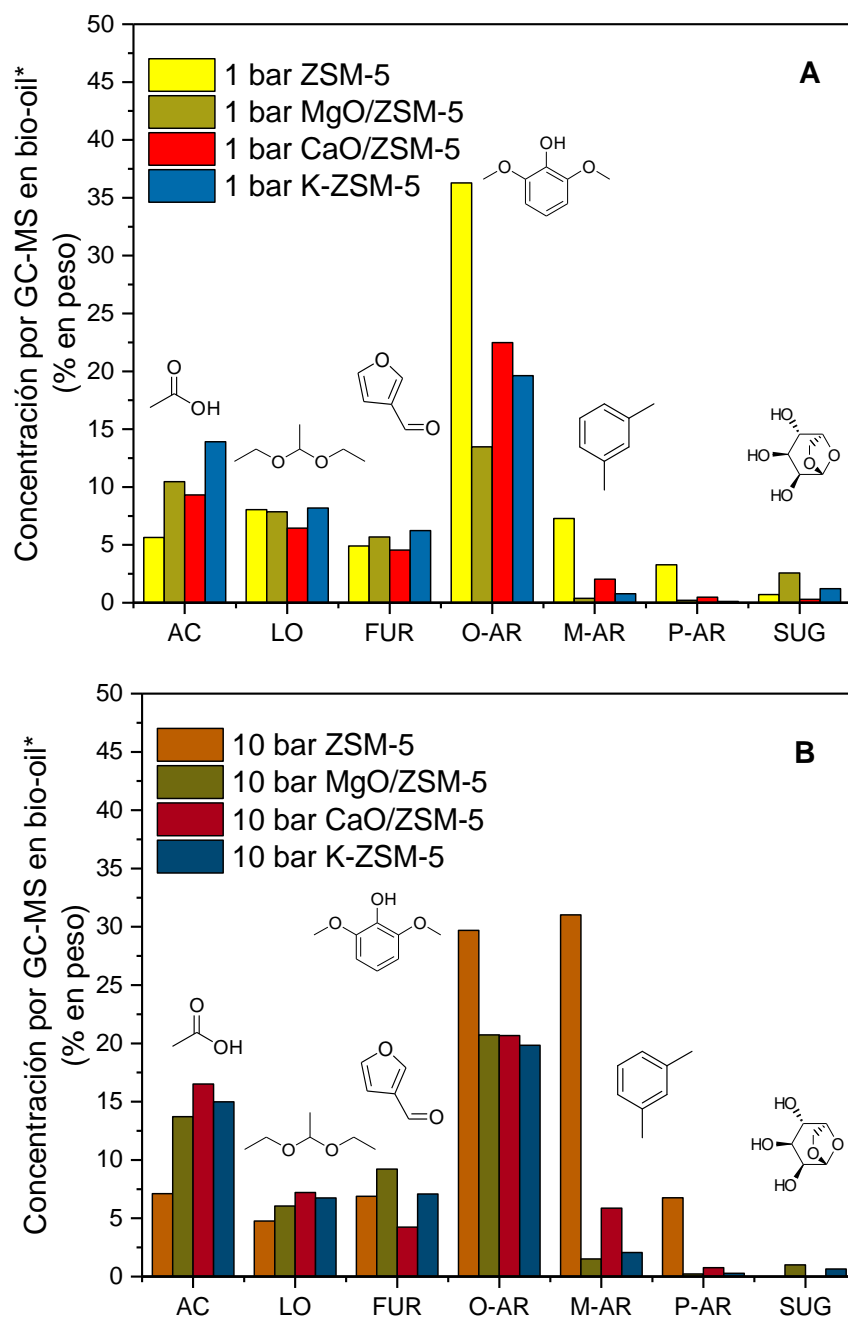


Figura V.4.7. Concentración de familias moleculares (expresadas en % en peso) detectadas por GC-MS en los bio-oils* obtenidos con una relación C/B de 0,15 de los catalizadores ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5 a presiones de 1 bar (A) y 10 bar (B).

En el caso de la reacción a 10 bar con CaO/ZSM-5 se produjo un aumento de ácidos carboxílicos y de hidrocarburos monoaromáticos, siendo éste última del 5,9 % (p/p), mientras que el empleo de K-ZSM-5 no alteró los resultados observados a 1 bar. Asimismo, la conversión de azúcares resultó más exhaustiva a 10 bar, de modo que se obtuvieron concentraciones residuales de los mismos con todos los catalizadores.

La mayor producción de ácidos a 10 bar es atribuida a una conversión más profunda de los azúcares procedentes de la biomasa, y en menor medida, de las cadenas laterales contenidas en los anillos aromáticos de la lignina [144]. Por su parte, la mayor producción de hidrocarburos monoaromáticos a 10 bar con el empleo de CaO/ZSM-5 sigue la línea argumental planteada por Zheng y colaboradores [187], quienes llevaron a cabo la pirólisis catalítica de madera de pino empleando este catalizador a una temperatura de 550 °C en la zona catalítica del reactor. Este trabajo reportó un contenido en hidrocarburos aromáticos del 72 % en área determinado por GC-MS. No obstante, es importante resaltar que en dicho estudio se utilizó una concentración de CaO sobre la ZSM-5 del 50 % (p/p), así como un ratio C/B de 0,5. Este resultado se atribuyó a la capacidad del CaO de contribuir a la formación de compuestos aromáticos.

En la *Figura V.4.8* se representa el rendimiento de fracción cuantificada y no cuantificada por GC-MS del bio-oil* obtenido a 1 bar (A) y 10 bar (B). Estos resultados muestran, para los catalizadores modificados, unos valores de fracción cuantificada inferiores a los obtenidos con la zeolita ZSM-5 de partida, tanto a 1 como a 10 bar. La presión no ejerció un efecto significativo sobre la fracción cuantificada, mientras que sobre la no cuantificada se produjo un decrecimiento considerable en todos los casos.

El empleo del MgO/ZSM-5 dio lugar a la disminución más significativa en la fracción no detectable con la presión, lo que sugiere una mayor influencia de este catalizador sobre los compuestos de mayor peso molecular de los vapores de pirólisis primarios. El CaO/ZSM-5 también provocó este fenómeno, lo que concuerda con la revisión realizada por Liu y colaboradores [62], que da cuenta de la capacidad de diversos óxidos metálicos como el CaO para craquear compuestos oxigenados de elevado peso molecular. Por el contrario, como se discutió previamente, la capacidad catalítica del K-ZSM-5 no se vio mejorada a 10 bar. Esto contribuye, junto con la condensación de los oligómeros más pesados de los volátiles en el char, al decrecimiento del rendimiento en fracción no cuantificable. Dada la baja capacidad del K-ZSM-5 para degradar los oligómeros de la fracción no cuantificable del bio-oil*, se deduce que los principales procesos principales en los ensayos con este catalizador fueron el craqueo de compuestos ligeros para la formación de gases no condensables y la adsorción de compuestos pesados en el char.

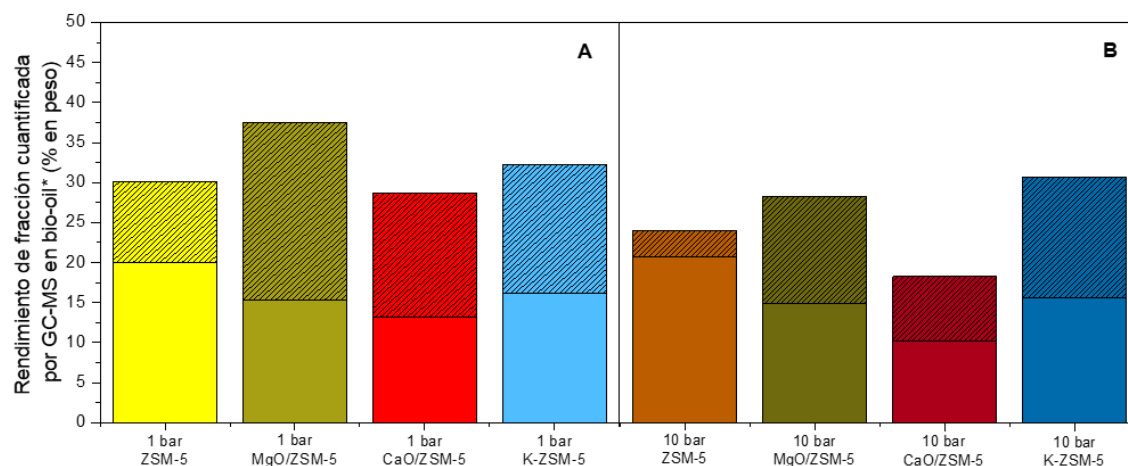


Figura V.4.8. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color degradado) de bio-oil* obtenido a 1 bar (A) y 10 bar (B) con una relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K.

La *Tabla V.4.5* recoge los compuestos mayoritarios de cada familia para los diferentes ensayos de pirólisis considerados en el presente capítulo.

Tabla V.4.5. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % en peso) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de los ensayos de pirólisis catalítica a 1 y 10 bar con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 modificada con MgO, CaO y K.

Familia	1 bar MgO/ZSM-5	10 bar MgO/ZSM-5
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 9,40	Ácido acético 13,40
LO	Dietoxietano 2,01	-
FUR	3-Furaldehido 2,73	3-Furaldehido 4,07
		Naftofurano 1,52
O-AR	2,6-dimetoxifenol 2,19	2,6-dimetoxifenol 4,42
	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 1,31	3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,58
		2-Metoxifenol 1,49
M-AR	-	-
P-AR	-	-
SUG	Levoglucosano 2,57	Levoglucosano 1,00

Pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 modificada con Mg, Ca y K

Familia	1 bar CaO/ZSM-5	10 bar CaO/ZSM-5
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 8,61	Ácido acético 15,56
LO	Metil-vinil cetona 1,21	2-Butanona 1,04
FUR	3-Furaldehido 1,30 3-Metilfurano 1,30	-
O-AR	2,6-dimetoxifenol 3,09 3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 1,87 2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol 1,17	3-metilcatecol 2,48 2,6-dimetoxifenol 1,47 Catecol 1,24
M-AR	-	Xileno 1,81
P-AR	-	-
SUG	-	-

Familia	1 bar K-ZSM-5	10 bar K-ZSM-5
	Compuesto Concentración (% p/p)	
AC	Ácido acético 13,50	Ácido acético 14,63
LO	Hidroxiacetato de etilo 1,43 1-Hidroxi-2-propanona 1,21 Metil-vinil cetona 1,06	-
FUR	3-Furaldehido 3,40	3-Furaldehido 3,98
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 3,31 3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,04 2-Metoxifenol 1,36	2,6-Dimetoxifenol 3,64 3,5-dimetoxi-4-hidroxitolueno 2,18 2-Metoxifenol 1,34
M-AR	-	-
P-AR	-	-
SUG	Levoglucosano 1,22	-

Tal y como se ha observado en los capítulos anteriores, el ácido acético fue el compuesto más abundante de los ácidos carboxílicos. La formación de acético se vio favorecida con la presión al emplear la zeolita modificada con MgO y CaO. Estos óxidos promovieron también la formación predominante de siringoles en la familia de oxigenados aromáticos. El incremento de presión con MgO/ZSM-5 favoreció en mayor medida la formación de estos compuestos, mientras que con CaO/ZSM-5 se vio invertida esta tendencia. El decrecimiento ocasionado en la producción de siringoles con el empleo de CaO/ZSM-5 fue acompañado de una alta formación de catecoles, esto es, anillos aromáticos con 2 grupos hidroxilo adyacentes. La producción de hidrocarburos monoaromáticos únicamente resultó destacable a 10 bar en presencia de CaO, mientras que no se detectaron anillos poliaromáticos en ninguno de los casos.

La alta conversión de azúcares y, en menor medida, la desalcoxilación de las unidades aromáticas procedentes de la biomasa, permitió una mayor concentración de ácido acético en el bio-oil*. Además de esto, la formación de xileno a 10 bar con el catalizador CaO/ZSM-5 sugiere que tuvieron lugar condensaciones de Diels-Alder entre los furanos y las olefinas gaseosas. La producción de catecoles en detrimento de los siringoles en presencia del CaO/ZSM-5 es coherente con el estudio de Sun y colaboradores [182], quienes pusieron de manifiesto el aumento del contenido en fenólicos con el empleo del CaO, de lo que se deduce que este óxido promueve la desmetoxilación de las cadenas laterales de los anillos aromáticos.

La ausencia de cantidades significativas de azúcares en el bio-oil* obtenido a 1 bar en con CaO/ZSM-5 confirma la alta efectividad de este catalizador, observada por Liu y colaboradores [150], para la degradación de esta familia de compuestos. En lo que respecta al empleo del K-ZSM-5, parece que el mayor contacto entre el catalizador y los vapores de pirólisis provocado por el aumento de presión no promueve el desarrollo de nuevas reacciones químicas entre los mismos.

V.4.6 Conclusiones

Una vez analizados y discutidos los resultados obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de roble a presión empleando la zeolita ZSM-5 modificada con CaO, MgO y K, se extrajeron las siguientes conclusiones:

- La modificación de la zeolita ZSM-5 mediante la incorporación de especies metálicas de carácter básico permite disminuir el rendimiento en coque durante la pirólisis catalítica de biomasa, debido a una menor acidez global del catalizador.

- La incorporación de Mg, Ca y K sobre la zeolita ZSM-5 atenúa notablemente el grado de desoxigenación sobre el bio-oil*, tanto a 1 bar como a 10 bar. No obstante, la pérdida de rendimiento másico y energético en el bio-oil* resulta considerable en presencia de los catalizadores modificados ante un incremento de presión, por lo que la eficiencia de desoxigenación con estos catalizadores es inferior a la de la zeolita de partida.
- El MgO/ZSM-5 atenúa la pérdida de masa sobre el bio-oil* en comparación a la zeolita de partida ante un aumento de presión. Asimismo, promueve una mayor generación de ácidos carboxílicos, furanos y oxigenados aromáticos a 10 bar.
- El CaO/ZSM-5 promueve en gran medida mecanismos de desoxigenación por descarboxilación y deshidratación. Además, ocasiona una mayor degradación de los azúcares que la zeolita modificada con MgO y K, lo que justifica a su vez la mayor formación de agua. Asimismo, este catalizador provoca la desmetoxilación de los compuestos aromáticos oxigenados para dar lugar a la formación de catecoles.
- La incorporación de K mediante intercambio iónico da lugar a unas propiedades similares a las de la zeolita ZSM-5 de partida, de forma que no tuvo lugar una mejora de la actividad catalítica con la presión. En lo referente a los productos de pirólisis, la presencia de K disminuye la generación de gases no condensables.

Los resultados incluidos en los capítulos V.3 y V.4 de *Resultados y Discusión* permitieron comprobar que la incorporación de las fases activas seleccionadas sobre la superficie de la zeolita ZSM-5 no aumentó la selectividad y el rendimiento a productos de interés comercial en el bio-oil*, como es el caso de los hidrocarburos aromáticos. Por ello, se consideró interesante llevar a cabo un estudio basado en diferentes morfologías y composiciones atómicas de la red estructural de la zeolita ZSM-5.

V.5 PIRÓLISIS CATALÍTICA A PRESIÓN: EFECTO DE LA MORFOLOGÍA Y DE LA INCORPORACIÓN DE Ga EN LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA MFI

En este capítulo se investigó otra alternativa basada en la modificación estructural de la zeolita ZSM-5 para el tratamiento catalítico de los vapores de pirólisis, de modo que los metales incorporados se encuentran en la red zeolítica. En referencia a la composición de las zeolitas, se han reportado recientemente resultados prometedores en la producción de hidrocarburos aromáticos con la incorporación de Ga. Espindola y colaboradores [188] llevaron a cabo la conversión catalítica de furano empleando una carga de Ga del 2 y 5 % (p/p) sobre una zeolita MFI, en un reactor de lecho fijo a 600 °C. En este estudio se observó una mayor selectividad a compuestos aromáticos (con rendimientos del 12% (p/p)), así como una menor selectividad a olefinas, en comparación con la zeolita ZSM-5 convencional. El grupo de Li [189] destacó, a su vez, la mayor producción de tolueno y xileno, así como una menor selectividad de hidrocarburos poliaromáticos mediante la incorporación de Ga₂O₃ en un 4,7 – 5,6 % (p/p) sobre la zeolita ZSM-5 en la pirólisis catalítica de madera de haya. Esto fue atribuido a una ligera reducción del tamaño efectivo de poro en la zeolita, provocado por la presencia del Ga. Asimismo, Li y colaboradores [190] estudiaron el efecto del Ga sobre la zeolita ZSM-5 mediante diferentes métodos de síntesis y su influencia en ensayos de co-pirólisis de madera de pino y polietileno de baja densidad. De cara a la obtención de compuestos aromáticos en el bio-oil, observaron que la incorporación de Ga en la red zeolítica resulta más efectiva que mediante métodos de impregnación o intercambio iónico.

Se emplearon como soporte dos morfologías diferentes para la zeolita MFI: nanolámina (NL) y nanoesponja (NE). En la estructura de nanolámina, los diferentes elementos de la zeolita se distribuyen en una conformación bidimensional y estratificada, lo que asegura una mayor accesibilidad y un menor recorrido difusional por parte de los vapores de pirólisis, contribuyendo a minimizar la formación de coque [191]. Por su parte, la nanoesponja es un tipo de morfología compuesta por unidades de nanoláminas

interconectadas entre sí en una estructura desordenada. En esta conformación, las nanoláminas forman canales de alta mesoporosidad [108]. Esta propiedad hace de la nanoesponja una estructura adecuada para la incorporación de fases metálicas, tanto en la superficie externa como en la mesoporosa [192].

V.5.1 Caracterización de los catalizadores

La discusión de resultados incluida en el presente capítulo incluye el efecto de la presión sobre la pirólisis de biomasa de roble empleando como catalizadores zeolitas de estructura MFI conformadas en estructura de nanolámina (NL) y nanoesponja (NE), cada una de las cuales fueron preparadas con precursores de Ga o de Al. La síntesis de estos catalizadores fue realizada por el grupo de investigación del Departamento de Química Física y Macromolecular de la “Charles University” (Praga).

La *Tabla V.5.1* recoge sus principales propiedades fisicoquímicas. Los resultados de esta caracterización muestran una proporción de Si superior en los catalizadores con estructura de nanoesponja, lo que indica que las condiciones y el procedimiento de síntesis empleados dio lugar a una menor incorporación de Al o Ga que en el caso de las nanoláminas. En las nanoesponjas la relación Si/metal fue similar a la de la zeolita ZSM-5 de referencia descrita en capítulos anteriores (Si/Al = 42).

Tabla V.5.1. Caracterización de los catalizadores zeolíticos de referencia y con estructura de nanoláminas y nanoesponja y presencia de Ga y de Al intrarred, realizada por el Departamento de Química Física y Macromolecular de la “Charles University” (Praga).

Catalizador	Si/Al	Si/Ga	S _{BET} (m ² /g)	S _{MES+EXT} (m ² /g)	S _{MIC} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{MIC} (cm ³ /g)	C _B (mmol/g) ^a	C _L (mmol/g) ^a	C _L /C _B
ZSM-5	42	-	383	120	263	0,23	0,10	0,205	0,091	0,44
Ga-MFI-NL	-	25	425	238	187	0,39	0,07	0,130	0,187	1,44
Ga-MFI-NE	-	40	464	308	156	0,51	0,05	0,149	0,158	1,06
Al-MFI-NL	23	-	386	165	221	0,30	0,09	0,169	0,117	0,69
Al-MFI-NE	38	-	438	309	129	0,51	0,04	0,199	0,091	0,46

^a Determinado por Pir-FTIR a 150 °C.

Las propiedades texturales indican una mayor superficie específica en el caso de las nanoesponjas, con una alta contribución de la región externa y mesoporosa, así como un volumen de mesoporos superior que las nanoláminas. Asimismo, cabe destacar que la incorporación de Ga en la nanolámina dio lugar a una mayor superficie externa y

mesoporosa que el aluminio. En cuanto a las propiedades ácidas, la incorporación de Ga, tanto en la nanolámina como en la nanoesponja, dio lugar a una mayor concentración de centros ácidos de Lewis, en detrimento de los de Brønsted. Independientemente de la presencia de Al o Ga en la red, el ratio C_L/C_B fue menor en el caso de las nanoesponjas, lo que pone de manifiesto la influencia de la morfología de los catalizadores sobre el tipo de acidez.

V.5.2 Rendimientos globales de pirólisis

Los cuatro catalizadores seleccionados se emplearon en la pirólisis catalítica de biomasa de roble a 10 bar y una relación C/B de 0,15. La *Tabla V.5.2* recoge estos ensayos de pirólisis y sus correspondientes condiciones de operación.

Tabla V.5.2. Experimentos de pirólisis catalítica de biomasa de roble con catalizadores tipo MFI con morfologías de nanoláminas y nanoesponja con incorporación de Ga y de Al en la red zeolítica.

Ensayo	Biomasa	Presión (bar)	Catalizador	C/B
PC31	Astillas de roble	10	Ga-MFI-5-NL	0,15
PC32	Astillas de roble	10	Ga-MFI-5-NE	0,15
PC33	Astillas de roble	10	Al-MFI-5-NL	0,15
PC34	Astillas de roble	10	Al-MFI-5-NE	0,15

La *Figura V.5.1A* muestra los rendimientos máxicos globales de pirólisis incluyendo, a modo de referencia, los correspondientes al empleo de la zeolita ZSM-5 nanocristalina comercial. A excepción de la nanoesponja de Al, los catalizadores utilizados produjeron una cantidad de coque inferior a la de la zeolita ZSM-5 de referencia. En general, puede observarse una mayor actividad catalítica de las nanoesponjas que de las nanoláminas, quedando patente con la mayor producción de gases y agua en detrimento del bio-oil*. En este sentido, destaca principalmente el rendimiento de gases obtenido con la nanoesponja de Ga del 30,1 % (p/p), siendo notablemente superior al obtenido a partir de la zeolita de referencia. En consecuencia, se obtuvo un rendimiento de bio-oil* a partir de este catalizador del 17,0 % (p/p).

La menor producción de coque con la morfología de nanolámina resulta coherente con lo reportado en la literatura científica, donde se describe que su estructura más abierta en forma de planos reduce el tiempo de contacto de los reactivos con los centros activos, lo que conduce a un menor grado de oligomerización y, con ello, a una menor producción de coque [191]. Por otro lado, el incremento en la producción de gases permanentes

con el empleo de las nanoesponjas se atribuye a la mayor longitud difusional de estos materiales en comparación con las nanoláminas, lo que conlleva un mayor tiempo de contacto de los vapores de pirólisis con los centros activos de la zeolita. La conformación de nanoesponja también favorece una ruptura más exhaustiva de los grupos hidroxilo que provocan la formación de agua.

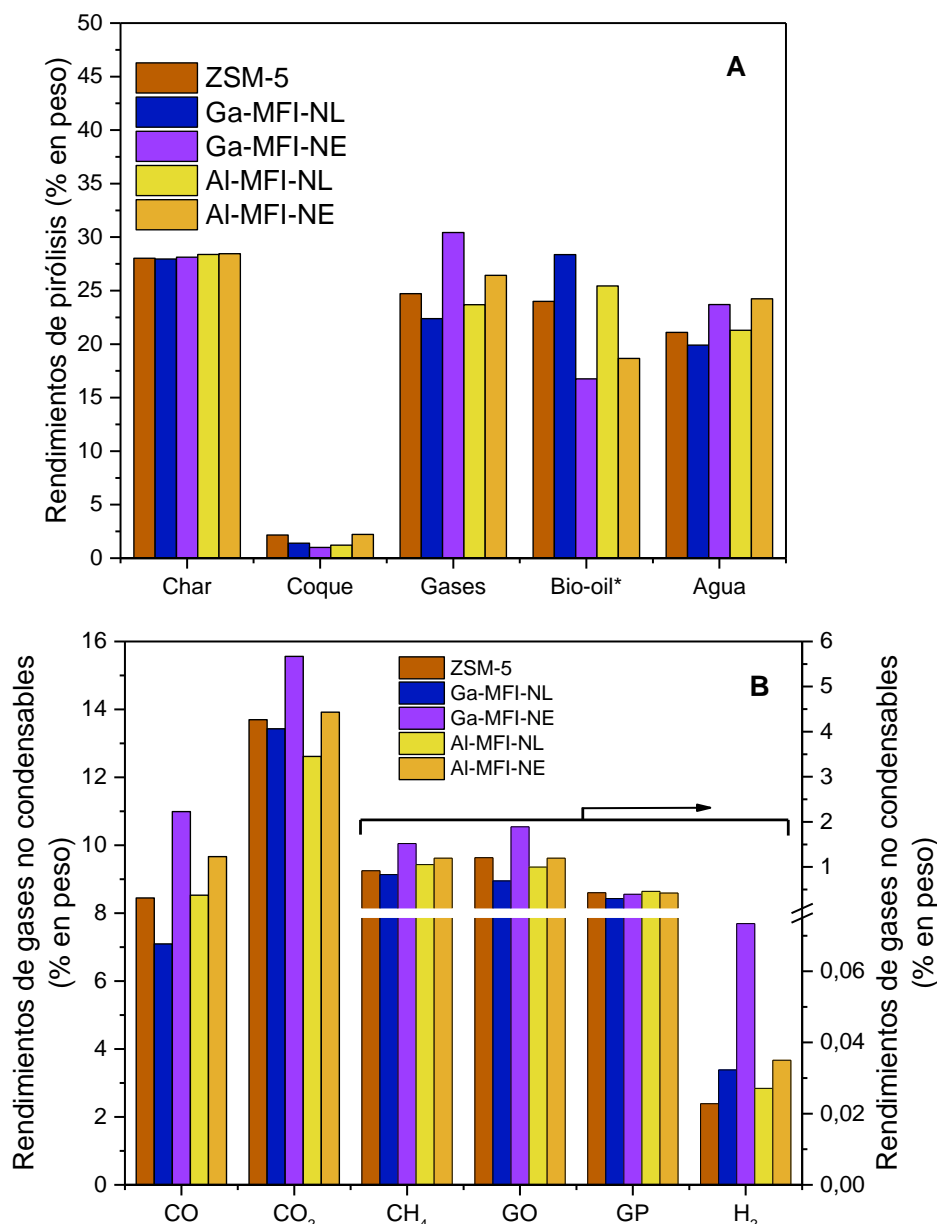


Figura V.5.1. Rendimientos máxicos globales (A) y de las principales especies presentes en los gases no condensables (B) de la pirólisis catalítica de roble a 10 bar empleando catalizadores MFI con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados en la red zeolítica.

La *Figura V.5.1B* muestra los rendimientos de los principales compuestos gaseosos detectados por μ -GC. Los compuestos principales fueron el CO y CO₂, viéndose su

producción favorecida con las nanoesponjas. A excepción de la producción de parafinas ligeras, que resultó similar en todos los casos, se obtuvo un mayor rendimiento de los compuestos gaseosos a partir de la nanoesponja de Ga, situándose por encima del obtenido a partir de la zeolita de referencia. Resulta especialmente significativo el aumento en la producción de hidrógeno con este catalizador. Asimismo, cabe destacar una relación másica CO_2/CO con la nanolámina de Ga de 1,89, frente a 1,42 en el caso de la nanoesponja equivalente.

Considerando exclusivamente las nanoesponjas, los resultados sugieren que el Ga favorece en mayor medida que el Al la ruptura de enlaces en los compuestos ligeros para promover la formación de gases. La mayor producción de CO y CH_4 obtenida con el empleo de la nanoesponja de Ga resulta coherente con lo observado por Espindola y colaboradores [188], quienes obtuvieron mayores rendimientos de estos gases en la conversión catalítica de furano con respecto a la zeolita de referencia. Por su parte, el mayor grado de desoxigenación se obtuvo también con la nanoesponja de Ga, lo que es congruente con la alta capacidad aromatizante de dicho material [189,190,193,194]. Dado que las reacciones de aromatización conllevan a su vez procesos de deshidrogenación sobre los volátiles, esto permite también justificar el rendimiento superior en hidrógeno obtenido a través de la nanoesponja de Ga.

V.5.3 Análisis elemental del bio-oil

En la *Tabla V.5.3* se muestra el análisis elemental de los diferentes bio-oils* obtenidos, apreciándose una clara diferencia entre las nanoláminas y las nanoesponjas. El contenido en carbono del bio-oil* producido a partir de las nanoláminas de Ga y Al presentó valores por debajo del 60 % (p/p), mientras que para las nanoesponjas fue más elevado, destacando la de Ga (72,9 %), lo que le confiere un mayor valor de PCS (33,7 MJ/kg de bio-oil*). El mayor contenido en carbono con la nanoesponja de Ga está asociado a una reducción significativa en el contenido en oxígeno del bio-oil*, lo que pone de manifiesto una mayor actividad catalítica de este material en términos de desoxigenación. Por su parte, la nanoesponja de Al dio lugar a una distribución elemental en el bio-oil* muy similar a la obtenida con la zeolita de referencia, siendo esto coherente con los rendimientos globales de pirólisis y de compuestos gaseosos discutidos en la *Figura V.5.1*.

Tabla V.5.3. Análisis elemental y PCS de los bio-oils* obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de roble a 10 bar empleando una zeolita ZSM-5 de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados a la red zeolítica.

Análisis elemental del bio-oil*	10 bar ZSM-5	10 bar Ga-MFI-NL	10 bar Ga-MFI-NE	10 bar Al-MFI-NL	10 bar Al-MFI-NE
C	67,0	57,2	72,9	53,3	64,3
H	8,0	8,1	8,5	8,2	8,1
N	0,7	0,1	1,3	1,1	2,2
S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	24,4	34,5	17,3	37,5	25,5
PCS (MJ/kg bio-oil*)	30,2	26,0	33,7	24,3	29,3

V.5.4 Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*

En la *Figura V.5.2* se representa la evolución del contenido en oxígeno con respecto al rendimiento másico (A) y energético (B) del bio-oil*. Estos resultados muestran los valores más elevados de contenido en oxígeno y rendimiento másico en bio-oil* a partir de las nanoláminas. En segunda instancia se sitúan la zeolita ZSM-5 de referencia y la nanoesponja de Al, con valores equiparables de contenido en oxígeno, si bien ésta última dio lugar a un menor rendimiento tanto másico como energético en bio-oil*. En último lugar se sitúa la nanoesponja de Ga, con la que se obtuvo los valores más bajos de contenido en oxígeno y de rendimiento másico, si bien en términos energéticos resultó superior a la nanoesponja de Al. Las tendencias resultantes demuestran un bajo grado de craqueo y de eliminación de oxígeno en el bio-oil* obtenido a partir de las nanoláminas.

El bajo contenido de oxígeno y el rendimiento de bio-oil* obtenidos a partir de la nanoesponja de Ga indican un elevado craqueo y desoxigenación promovidos por este catalizador, lo que concuerda con los rendimientos de bio-oil* y de CO y CO₂ observados previamente. A pesar de este bajo rendimiento másico, se obtuvo un rendimiento energético relativamente alto (en torno al 31 %).

De acuerdo con la investigación llevada a cabo por Cheng y colaboradores [195], el principal mecanismo de desoxigenación ocasionado por el Ga consiste en la descarbonilación de furanos. Por lo tanto, el análisis molecular por GC-MS del bio-oil* permitirá deducir el desarrollo de estas reacciones.

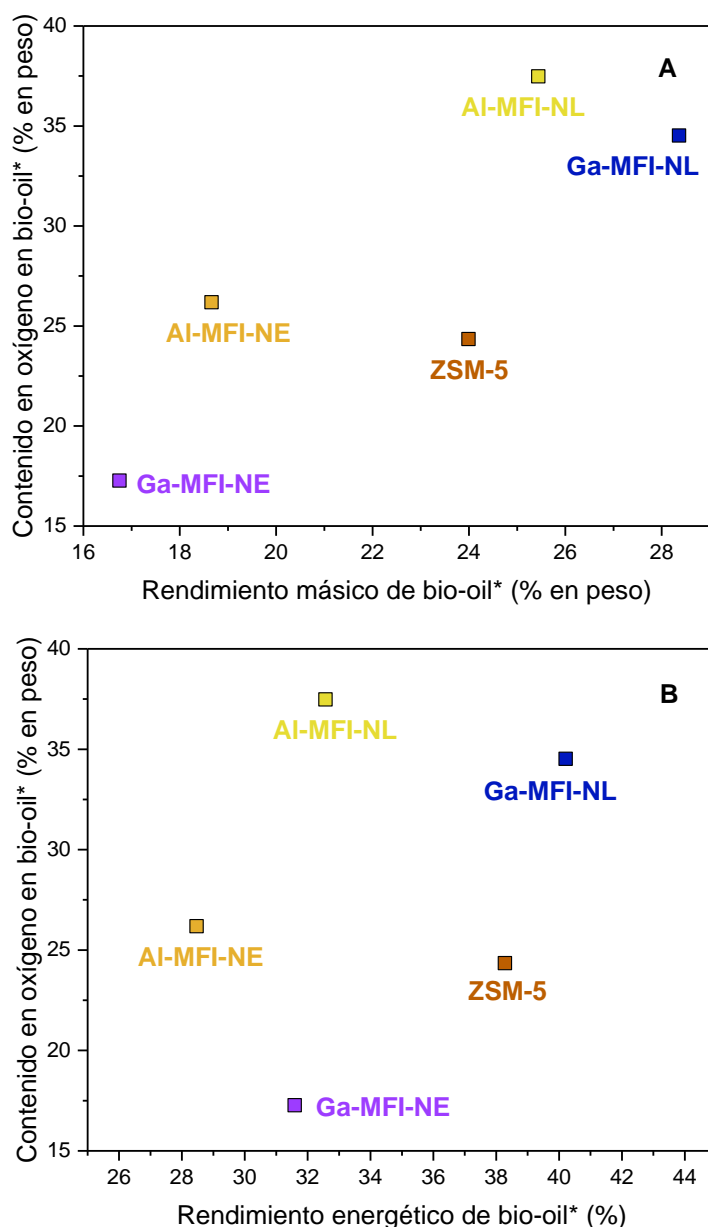


Figura V.5.2. Contenido en oxígeno vs rendimiento másico (A) y energético (B) del bio-oil* obtenido a partir de catalizadores zeolíticos tipo MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados a la red zeolítica.

V.5.5 Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada

Con el objetivo de estudiar las reacciones involucradas en el proceso, así como el efecto de la morfología y los heteroátomos de las zeolitas sobre la composición del bio-oil*, se llevó a cabo el análisis de su composición molecular mediante GC-MS. La *Figura V.5.3* muestra que la producción de ácidos carboxílicos se vio sustancialmente favorecida con respecto a la zeolita de referencia con todos los catalizadores, a excepción de la

nanoesponja de Ga. En el caso de los oxigenados ligeros y furanos, las variaciones fueron poco notorias. La producción de oxigenados aromáticos disminuyó en todos los casos con respecto a la zeolita de referencia, siendo más acusado en el caso de las nanoláminas. Por su parte, resulta destacable la alta concentración de hidrocarburos monoaromáticos obtenida a partir de la nanoesponja de Ga (24,4 % (p/p)), mientras que para la nanolámina equivalente alcanza valores mínimos, por debajo del 5 % (p/p). Las mismas tendencias se obtuvieron en la familia de hidrocarburos poliaromáticos, si bien la relación M-AR/P-AR se mantuvo elevada en todos los casos, con valores situados entre 4,7 y 6,2. No se detectaron concentraciones importantes de azúcares en ninguno de los bio-oils* considerados en el presente capítulo.

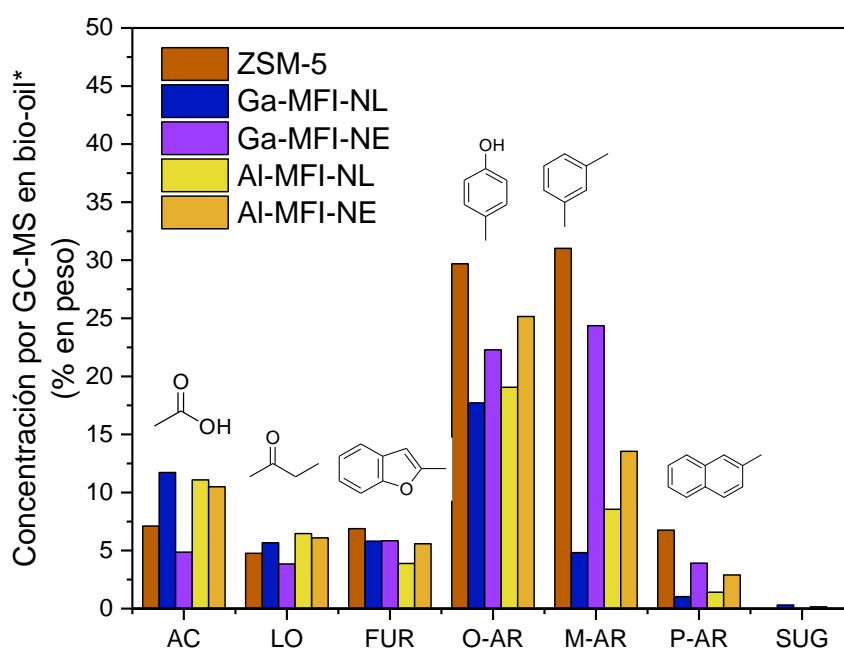


Figura V.5.3. Distribución molecular determinada por GC-MS de los bio-oils* obtenidos en pirólisis catalítica de biomasa de roble a 10 bar y una relación C/B de 0,15 de zeolitas tipo MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados en la red zeolítica.

Los resultados representados en la *Figura V.5.3* concuerdan con la composición molecular de los gases permanentes y el análisis elemental del bio-oil* discutidos anteriormente. El bajo contenido en ácidos carboxílicos a partir de la nanoesponja de Ga, así como los mayores rendimientos a CO y CO₂ discutidos anteriormente, sugieren una descarboxilación y descarboxilación del ácido acético. Este mecanismo de reacción fue planteado por Che y colaboradores [166], según el cual se produce en medio ácido la liberación de CO/CO₂ del ácido acético, formándose acetona. Por su parte, el menor contenido en oxigenados aromáticos a partir de los catalizadores de Ga indica una

menor actividad sobre las unidades fenilpropílicas de la lignina, lo que sugiere una mayor interacción con los polisacáridos de la biomasa lignocelulósica. Por el contrario, la presencia de Al dio lugar a una descomposición más notable sobre estas unidades aromáticas. Las concentraciones obtenidas de hidrocarburos aromáticos confirman que la nanoesponja de Ga favorece los mecanismos de aromatización de olefinas en los vapores de pirólisis, tal y como se afirma en numerosos trabajos en la literatura científica [188,196–198]. Asimismo, resultan coherentes con el bajo contenido en oxígeno observado para el bio-oil* en la *Tabla V.5.3*. No obstante, el contenido en hidrocarburos monoaromáticos resultó en todos los casos inferior al de la zeolita ZSM-5 de referencia. Una vez dilucidados las principales reacciones ocasionadas en el bio-oil*, se evaluó la conversión de los oligómeros pesados de los vapores de pirólisis, para lo cual se representa en la *Figura V.5.4* el rendimiento de fracción cuantificada y no cuantificada por GC-MS.

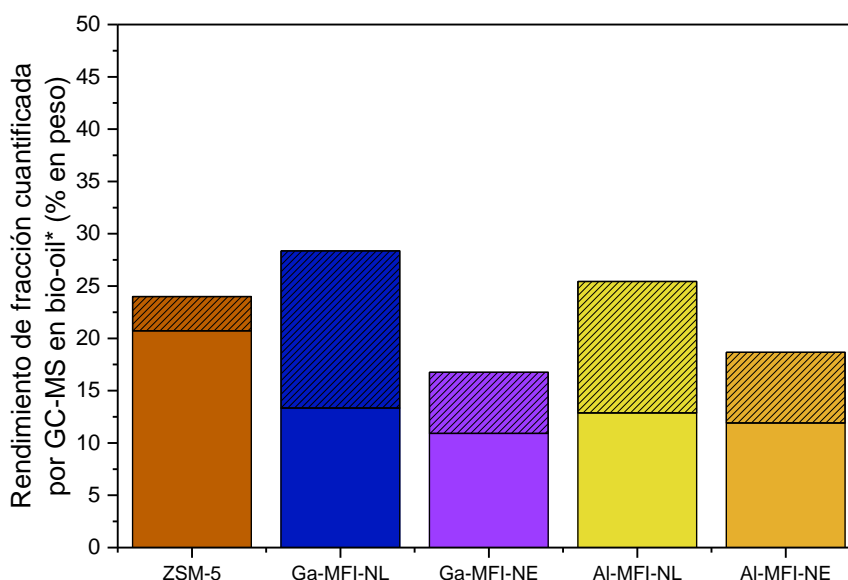


Figura V.5.4. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) por GC-MS de bio-oil* (expresada en % en peso) empleando zeolitas tipo MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con incorporación estructural de Ga y Al.

De nuevo, la zeolita ZSM-5 de referencia dio lugar al mayor rendimiento de fracción cuantificada, así como a una proporción más baja de no cuantificada. Resulta notable la similitud en los rendimientos de fracción cuantificada mediante los catalizadores con la misma morfología, siendo superior en el caso de las nanoláminas. La menor longitud difusional de los vapores de pirólisis a través de estos catalizadores implica una menor conversión de compuestos detectables por GC-MS. Asimismo, las nanoesponjas dieron

lugar a fracciones no cuantificadas considerablemente menores, lo que indica una alta conversión de oligómeros pesados. Este comportamiento es atribuido a la elevada superficie específica de estos materiales.

La producción de hidrocarburos aromáticos tiene una alta importancia no solo en el desarrollo de biocombustibles, sino también desde un punto de vista industrial. Minimizar las pérdidas de carbono a través de estos compuestos es vital para garantizar un alto valor añadido de los mismos. Por ello, se determinó el rendimiento másico de carbono de los hidrocarburos aromáticos obtenidos en el bio-oil* para cada ensayo, cuya representación se muestra en la *Figura V.5.5*. Las tendencias observadas resultan similares a las de la *Figura V.5.3* para la concentración de hidrocarburos aromáticos. La zeolita de referencia presentó un rendimiento de carbono aromático en el bio-oil* muy superior al resto de catalizadores (13,2 % (p/p)).

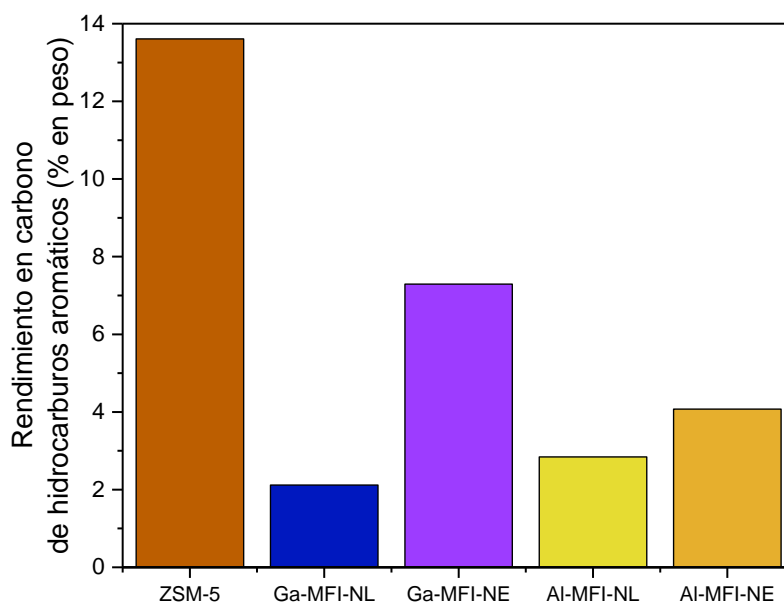


Figura V.5.5. Rendimiento de carbono procedente de hidrocarburos aromáticos en el bio-oil* obtenido mediante pirólisis catalítica de roble a 10 bar con una relación C/B de 0,15 de zeolitas MFI de referencia y en conformación de nanolámina y nanoesponja con incorporación estructural de Ga y Al.

Por último, se determinó la composición y distribución de los compuestos mayoritarios en las principales familias moleculares consideradas en el análisis por GC-MS, recogidas en la *Tabla V.5.5*. Una vez más, fue el ácido acético el compuesto claramente representativo de los carboxílicos. En cuanto a los oxigenados ligeros, no fueron detectados en proporciones mayoritarias con el empleo de la nanolámina de Ga, mientras que en resto de catalizadores se detectaron cetonas de 4 átomos de carbono tales como la 2-butanona o la metil vinil cetona. Con respecto a los furanos, destaca

principalmente la presencia de benzofuranos mediante el empleo de la nanoesponja de Ga, mientras que en el resto de los casos no se detectaron anillos aromáticos en esta familia.

Los catalizadores de Al dieron lugar a la formación predominante de siringoles en la familia de los oxigenados aromáticos, seguido en menor medida por el fenol. La nanolámina de Ga mostró un comportamiento similar, si bien cabe destacar la aparición de guaiacol. La producción de hidrocarburos monoaromáticos fue manifiesta en todos los ensayos, mostrando una mayor diversidad de compuestos con el empleo las nanoesponjas, mientras que con la nanolámina de Ga se observó únicamente una producción mayoritaria de xileno. Por el contrario, la presencia de poliaromáticos resultó únicamente notoria en el bio-oil* obtenido con la nanoesponja de Ga, teniendo en el 2-metilnaftaleno su compuesto representativo.

La producción de ácido acético fue ocasionada, tal y como se discutió en capítulos anteriores, por la degradación de furanos, oxigenados aromáticos y azúcares. La menor concentración de éstos en el bio-oil* obtenido con la nanoesponja de Ga es atribuido a la mayor actividad desoxigenante y aromatizante de este catalizador, favoreciendo a partir de este compuesto la generación de CO, CO₂, CH₄ y olefinas. La degradación de furanos puede conllevar la formación, además de ácido acético, de compuestos oxigenados ligeros como las cetonas observadas en la *Tabla V.5.5*. En este caso, el mecanismo desarrollado sobre los furanos es una ruptura heterolítica que da lugar a compuestos oxigenados no cíclicos.

La ausencia de compuestos oxigenados ligeros en proporciones significativas a partir de la nanolámina de Ga sugiere una menor conversión de los furanos, lo que se confirma con la mayor concentración de 3-furaldehído (2,7 % (p/p)) en este caso. La presencia de benzofuranos mediante el empleo de la nanoesponja de Ga resulta coherente con la actividad catalítica de este metal, reportada por Espindola y colaboradores [188], según la cual tiene lugar un mecanismo de cicloadición de Diels-Alder entre dos furanos para formar este compuesto. Asimismo, se ha reportado en bibliografía diferentes mecanismos de reacción de tipo radicalario a partir de guaiacol y diferentes derivados fenólicos como promotores de este producto [199–201]. Debido al menor grado de aromatización alcanzado con los catalizadores de Al, los furanos obtenidos carecen de anillos aromáticos.

Tabla V.5.4. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % en peso) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de la pirólisis catalítica sobre zeolitas tipo MFI sintetizadas en conformación de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados a la red zeolítica.

Familia	10 bar Ga-MFI-NL	10 bar Ga-MFI-NE	10 bar Al-MFI-NL	10 bar Al-MFI-NE
	Compuesto Concentración (% p/p)			
AC	Ácido acético 11,0	Ácido acético 4,6	Ácido acético 10,4	Ácido acético 10,0
LO	-	2-Butanona 1,4	Metil vinil cetona 1,2	Metil vinil cetona 1,4
FUR	3-Furaldehido 2,7	2-Metilbenzofurano 2,2	3-Metilfurano 1,0	3-Furaldehido 1,0
		Benzofurano 1,1		
O-AR	2,6-Dimetoxifenol 3,0	Cresol 5,9	2,6-Dimetoxifenol 2,1	3,5-Dimeetoxi-4- hidroxitolueno -
	3,5-Dimeetoxi-4- hidroxitolueno	Fenol 3,4	3,5-Dimeetoxi-4- hidroxitolueno	2,6-Dimetoxifenol 2,4
	Guaiacol 1,2		Fenol 1,0	Fenol 1,8
M-AR		Xileno 8,2		Tolueno 2,3
			Xileno 2,9	
	Xileno 1,9	Tolueno 3,4		1,2,4- Trimetilbenceno 1,8
		1,3,5- Trimetilbenceno 2,4	Tolueno 1,3	Xileno 1,6
P-AR	-	2-Metilnaftaleno 1,1	-	-
SUG	-	-	-	-

La distribución de oxigenados aromáticos obtenida pone de manifiesto que los materiales zeolíticos de Al, tal y como se comentó previamente, tuvieron un efecto mayoritario de craqueo de los oligómeros más pesados, dando lugar a la formación de siringoles y, en menor medida, de fenol. En cambio, la actividad catalítica de la nanoesponja de Ga provocó, además, la desmetoxilación de las cadenas laterales de los anillos aromáticos, favoreciendo la producción de fenol y alquifenoles en detrimento de siringoles y guaiacol. Tal y como se discutió en el capítulo 2 de *Resultados y Discusión*, la deshidroxilación de los compuestos fenólicos no resulta factible en las condiciones de presión, temperatura y relación C/B consideradas en la presente Tesis

Doctoral, dada la alta estabilidad química y térmica del grupo hidroxilo en el anillo aromático [202].

Por su parte, la mayor producción de xileno observada mediante el empleo de la nanoesponja de Ga resulta coherente con lo reportado en bibliografía [189,190], afirmándose que este metal provoca una reducción del diámetro de poro, lo que conduce a un incremento en la selectividad de monoaromáticos de menor tamaño molecular. La alta superficie externa de la nanoesponja con respecto a la nanolámina permitió lograr una mayor aromatización de las olefinas generadas durante la pirólisis. Asimismo, la producción de 2-metilnaftaleno responde tanto a la oligomerización de hidrocarburos monoaromáticos como a la desoxigenación y aromatización de benzofuranos.

V.5.6 Conclusiones

Una vez analizados y discutidos los resultados obtenidos a partir de la pirólisis catalítica a presión de roble con catalizadores zeolíticos de Ga y Al con morfología de nanoesponja y nanolámina, se extrajeron las siguientes conclusiones:

- Las morfologías de nanolámina y nanoesponja permiten una mayor accesibilidad y superficie específica con respecto a la zeolita ZSM-5 nanocristalina.
- La estructura abierta de las nanoláminas da lugar a una menor conversión catalítica y formación de coque con respecto a la zeolita ZSM-5 de referencia. Asimismo, las nanoesponjas provocan una mayor producción de gases y agua, con el consecuente decrecimiento en el rendimiento a bio-oil*, mientras que las nanoláminas permiten obtener una distribución de productos de pirólisis más similar a la zeolita de referencia.
- La capacidad de formación de hidrocarburos aromáticos de las nanoláminas y nanoesponjas es inferior a la de la zeolita ZSM-5 de referencia, si bien cabe destacar un alto contenido en monoaromáticos a partir de la nanoesponja de Ga.
- Los catalizadores de Ga y Al con estructura de nanolámina y nanoesponja ejercen un menor craqueo de los oligómeros de alto peso molecular que la zeolita ZSM-5 de referencia, ocasionando una menor formación de oxigenados aromáticos y obteniéndose una menor proporción de fracción cuantificable por GC-MS en el bio-oil*.
- El rendimiento en carbono de compuestos aromáticos no oxigenados en el bio-oil* es superior con la zeolita ZSM-5, si bien la nanoesponja de Ga ofrece unos resultados prometedores. El Ga promueve en gran medida reacciones de

aromatización sobre los vapores primarios de pirólisis, a pesar de la baja concentración de centros ácidos de Brønsted que presenta este catalizador.

- Las nanoesponjas ejercen un mayor grado de desoxigenación global que las nanoláminas, debido a una superficie específica superior. Esto se traduce en una mayor formación de CO y CO₂, así como un menor contenido en oxígeno en el bio-oil*.
- El empleo de la nanoesponja de Ga provoca una mayor conversión de los volátiles de pirólisis, produciendo un bio-oil* con menor contenido en oxígeno y mayor valor de PCS.
- La presencia de Ga en la estructura de la zeolita favorece el desarrollo de reacciones de Diels-Alder, tanto de furanos y olefinas gaseosas como de furanos entre sí, así como la oligomerización, ciclación y aromatización de olefinas. Este fenómeno se ve favorecido mediante la conformación de nanoesponja, debido a que permite un contacto más prolongado con los vapores de pirólisis.
- Entre los catalizadores discutidos en el presente capítulo, la zeolita ZSM-5 fue la que permite obtener mejores resultados en términos de rendimiento y calidad en la composición del bio-oil*.

La pirólisis catalítica de biomasa de roble permitió deducir varias de las reacciones promovidas por la zeolita ZSM-5 sobre los volátiles generados en el proceso. Asimismo, se comprobó que operar a presiones moderadas permite obtener bio-oils* con una distribución de compuestos más estrecha, caracterizada por un contenido mayoritario de hidrocarburos y compuestos aromáticos oxigenados. No obstante, la pirólisis de biomasa lignocelulósica produce una enorme variedad de compuestos de diversa naturaleza, por lo que relacionar la procedencia de cada uno de ellos con los constituyentes fundamentales de la biomasa supone una tarea de gran complejidad. Por ello, y con el objetivo de completar el estudio del efecto de la presión sobre la pirólisis de biomasa, se realizaron ensayos catalíticos con los tres biopolímeros principales de la biomasa lignocelulósica, esto es, celulosa, hemicelulosa y lignina, utilizando de nuevo la zeolita ZSM-5 como catalizador. Se empleó xilano como compuesto representativo de la hemicelulosa, dada la alta dificultad que supone la extracción y adquisición comercial de este biopolímero [24,203].

V.6 EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE LOS BIOPOLÍMEROS CONSTITUYENTES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

V.6.1 Caracterización de los biopolímeros

Antes de realizar los ensayos de pirólisis catalítica a presión a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina, se determinaron sus propiedades fisicoquímicas por medio de análisis termogravimétrico (TG) en atmósfera de Ar y de aire y análisis elemental. La *Figura V.6.1* representa las curvas TG (línea continua) y DTG (línea discontinua) de estos biopolímeros en atmósfera de Ar. En todas las muestras se observa una pérdida inicial de masa en el tramo 40 – 160 °C, atribuida a la evaporación de agua.

En el caso de la celulosa, la volatilización de la materia orgánica comenzó en torno a 290 °C. Posteriormente, la pérdida de masa fue más drástica en el tramo de 290 – 370 °C, teniendo lugar a la máxima velocidad a 338 °C. El residuo obtenido a 500 °C fue del 9,6 %, el cual disminuyó hasta el 7,6 % a 800 °C. El intervalo de temperaturas en el que se produjo la degradación térmica, así como el punto de máxima descomposición de la celulosa, resultaron coherentes con los obtenidos por Stefanidis y colaboradores [204], en cuya investigación se obtuvo una proporción de carbono fijo a 500 °C y 800 °C del 10,7 y 7,4 %, respectivamente.

En el caso de la hemicelulosa, su descomposición térmica comenzó a los 200 °C, experimentando la mayor pérdida de masa antes de 310 °C. A 500 °C se volatilizó

aproximadamente el 80 % (p/p) de la materia total. En el tramo de temperaturas de 500 – 800 °C, este biopolímero sufrió un 4 % de pérdida adicional de masa. La DTG muestra un picos característico de la hemicelulosa a 275 °C. De acuerdo con el estudio realizado por Shen y colaboradores [205], en el que se llevó a cabo la pirólisis de xilano como compuesto representativo de la hemicelulosa, inicialmente se produce la ruptura de enlaces glucosídicos y la descomposición de cadenas laterales de su estructura, en las que se encuentran compuestos como el ácido 4-o-metilglucurónico, y a 275 °C se produce la degradación de otras unidades de mayor peso molecular.

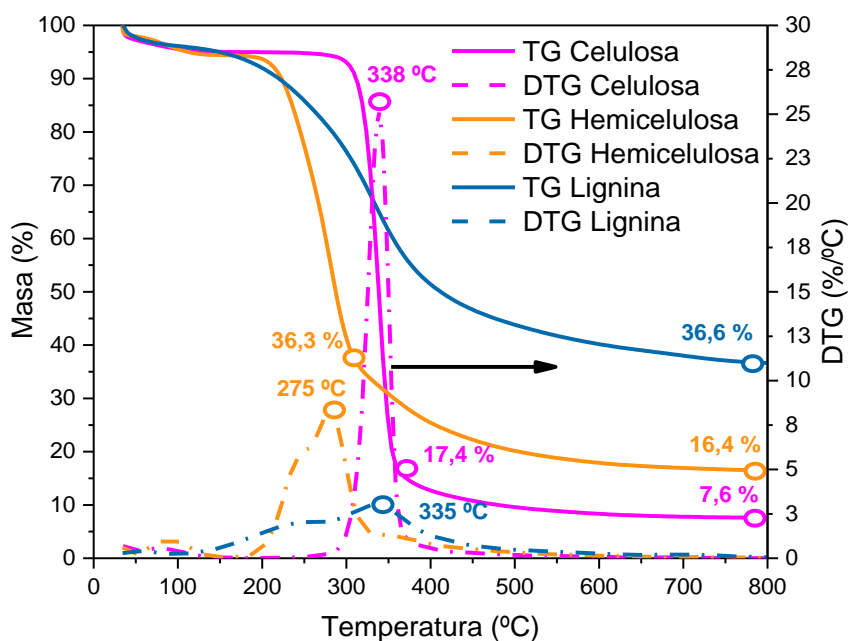


Figura V.6.1. Análisis termogravimétrico de celulosa (rosa), hemicelulosa (naranja) y lignina (azul) en atmósfera de Ar.

El rango de temperaturas obtenido para la volatilización del xilano resultó también coherente con lo reportado en bibliografía [24,204]. Este biopolímero presenta una estructura amorfa altamente ramificada, lo que implica un menor requerimiento térmico para su descomposición que la celulosa [24]. Por el contrario, la celulosa presenta una estructura mucho más definida, ya que está compuesta exclusivamente por unidades de glucosa en una conformación homogénea y con un bajo nivel de ramificación. Por otro lado, resulta destacable el mayor contenido en carbono fijo de la hemicelulosa en comparación con la celulosa, pese a iniciar su volatilización a menor temperatura. Este fenómeno se atribuye a la diversidad de azúcares presentes en la hemicelulosa en forma de pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (glucosa, manosa, galactosa y ácidos urónicos) [203]. Esta diversidad de monosacáridos implica que, durante su volatilización,

ciertas unidades estructurales de la hemicelulosa interaccionan mutuamente para dar lugar a otros compuestos de mayor estabilidad térmica.

La pérdida de masa de la lignina fue más gradual que para la celulosa y la hemicelulosa. El contenido en materia no volatilizada a 500 °C fue aproximadamente del 44 % (p/p), mientras que a 800 °C fue del 36,6 %. Estos resultados son similares a los del estudio elaborado por Stefanidis y colaboradores [204], en el que se observó la descomposición de una lignina Kraft en un rango de temperaturas de 140 – 600 °C. En dicha investigación se identificó un máximo de pérdida de masa en torno a los 380 °C. Asimismo, la proporción de residuo a 500 °C y 800 °C resultó del 53,4 % y 41,2 %, respectivamente. La estructura molecular de este biopolímero, constituido principalmente por unidades aromáticas oxigenadas con un elevado entrecruzamiento entre las mismas, le confiere una alta estabilidad térmica. Esta característica justifica la paulatina pérdida de masa con la temperatura, así como el alto contenido en carbono fijo a 800 °C [24,206].

La *Tabla V.6.1* muestra el resultado final del TG de los biopolímeros, tanto en atmósfera de Ar como de aire. El contenido en cenizas en todos los casos resultó inferior al 2 % (p/p), por lo que no se requirió el lavado de estas materias en medio ácido para la eliminación de materia mineral. Esta tabla muestra, asimismo, el análisis elemental y el cálculo de PCS de los biopolímeros utilizados en el presente capítulo.

Tabla V.6.1. Análisis inmediato, elemental y determinación del PCS de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Muestra de biopolímero	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Análisis inmediato (% en peso)			
Cenizas	1,1	0,6	1,3
Carbono fijo	6,5	16,4	35,0
Materia volátil	92,4	83,0	63,7
Análisis elemental (% en peso)			
C	43,4	42,0	60,9
H	6,3	6,6	5,9
N	0,0	0,3	0,7
S	0,0	0,0	0,8
O	50,3	51,1	31,7
PCS (MJ/kg)	17,3	17,2	24,9

La concentración másica de oxígeno en la glucosa es del 53,3 %, por lo que la concentración obtenida en la celulosa resulta coherente con el valor de la *Tabla V.6.1*. Asimismo, la composición de la hemicelulosa consta de diversos monosacáridos con un alto contenido en oxígeno, equiparándose en este sentido con la celulosa. En cambio, la naturaleza aromática de la lignina indica un alto contenido en carbono, lo que le confiere un mayor PCS que los otros dos biopolímeros. En cualquier caso, el PCS determinado en todos los casos resulta relativamente bajo desde la perspectiva de su posible aprovechamiento como combustible.

V.6.2 Rendimientos de pirólisis

Para los tres biopolímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica, se llevaron a cabo ensayos de pirólisis catalítica a presión, empleando relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de la zeolita ZSM-5, así como presiones de operación de 1 y 10 bar. La *Tabla V.6.2* recoge los ensayos de pirólisis realizados en el presente apartado.

Tabla V.6.2. Experimentos de pirólisis catalítica y condiciones de operación y biopolímeros empleados.

Ensayo	Muestra	Presión (bar)	Catalizador	C/B
PC21	Celulosa	1	ZSM-5	0,15
PC22	Celulosa	10	ZSM-5	0,15
PC23	Celulosa	1	ZSM-5	0,3
PC24	Celulosa	10	ZSM-5	0,3
PC25	Hemicelulosa	1	ZSM-5	0,15
PC26	Hemicelulosa	10	ZSM-5	0,15
PC27	Hemicelulosa	1	ZSM-5	0,3
PC28	Hemicelulosa	10	ZSM-5	0,3
PC29	Lignina	1	ZSM-5	0,15
PC30	Lignina	10	ZSM-5	0,15
PC31	Lignina	1	ZSM-5	0,3
PC32	Lignina	10	ZSM-5	0,3

La *Figura V.6.2* representa los rendimientos másicos de las principales fracciones obtenidas en dichos ensayos. En las reacciones a 1 bar se comprueba de nuevo que el rendimiento en char no se vio afectado por la introducción de catalizador. Sin embargo, la producción de coque aumentó con la relación C/B para los tres biopolímeros. Comparando las diferentes materias de partida, la lignina produjo cantidades significativamente mayores de char y de coque. Con respecto al rendimiento en gases

no condensables, su aumento como consecuencia del efecto catalítico de la zeolita ZSM-5 fue más evidente en los ensayos con celulosa y hemicelulosa, mientras que en el caso de la lignina apenas se produjeron cambios. Por el contrario, el impacto de la actividad de la zeolita sobre el rendimiento a bio-oil* fue notable con los tres biopolímeros.

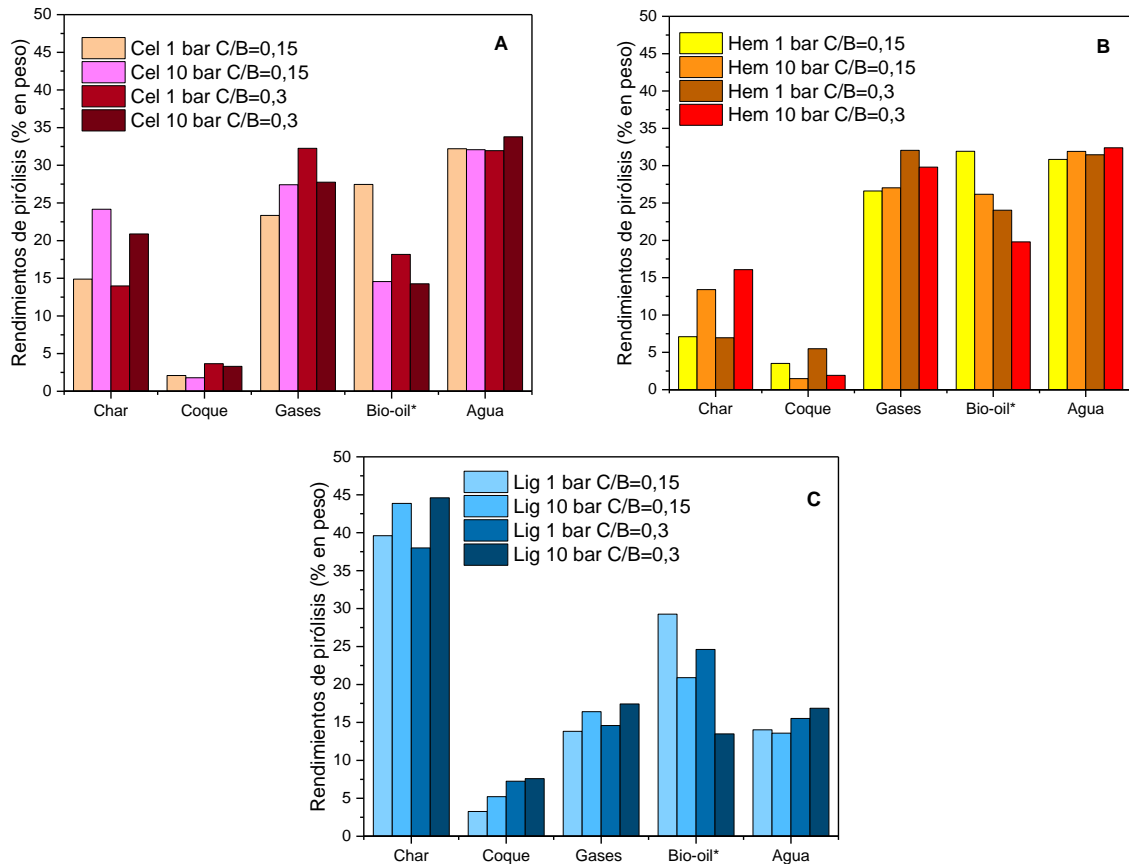


Figura V.6.2. Rendimientos globales de pirólisis catalítica de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C) a 1 y 10 bar y relación C/B de 0,15 y 0,3.

Los resultados obtenidos indican que la zeolita ZSM-5 promovió un mayor craqueo sobre los vapores de pirólisis, con la consiguiente producción adicional de gases no condensables, a excepción de la lignina. No obstante, parte de los compuestos generados a raíz de este craqueo se vieron sometidos a reacciones de oligomerización, lo que provoca la formación de moléculas de mayor tamaño que quedan depositadas en la superficie y en los poros de la zeolita en forma de coque. Por el contrario, los volátiles procedentes de la lignina presentaron una mayor estabilidad térmica y química, ya que están formados principalmente por compuestos aromáticos oxigenados [207,208], de modo que la reducción del bio-oil* con la relación C/B fue menos acusada. Asimismo, el menor rendimiento de agua en los ensayos con lignina indica que el principal

responsable de su producción a partir de la biomasa lignocelulósica es la deshidroxilación de los azúcares procedentes de la celulosa y hemicelulosa.

Las fracciones de pirólisis mostraron algunas diferencias con el incremento de la relación C/B a 10 bar. El rendimiento de coque se mantuvo aproximadamente constante en los ensayos realizados con hemicelulosa. La producción de gases a partir de celulosa también mantuvo unos valores similares a 10 bar al incrementar la relación C/B de 0,15 a 0,3 (26,5 y 27,9 % (p/p), respectivamente).

El incremento de presión a 10 bar dio lugar a una mayor producción de char, siendo este efecto más significativo en los ensayos realizados con celulosa. Resulta destacable el mayor rendimiento en char a partir de este biopolímero en comparación con la hemicelulosa, pese a que el carbono fijo obtenido por TG muestra una tendencia opuesta (*Figura V.6.1*). Tal y como se comentó en capítulos anteriores, el char es producto de reacciones primarias y secundarias ocasionadas en los vapores de pirólisis. Los resultados obtenidos sugieren que estas reacciones secundarias afectan en mayor medida a los productos procedentes de la celulosa. Asimismo, el xilano empleado en la presente Tesis Doctoral como compuesto representativo de la hemicelulosa presenta un bajo peso molecular (300 – 900 g/mol), siendo este peso inferior al de la celulosa. Esto puede explicar que las reacciones secundarias de formación de char tuvieron lugar en menor extensión, de forma que los compuestos generados son más ligeros y permanecen un menor tiempo en contacto con la biomasa de partida.

En la *Tabla V.6.3* se muestra el análisis inmediato y elemental del char obtenido a 1 y 10 bar a partir de los tres biopolímeros. Dado que la producción de char es independiente de la presencia de catalizador, para las muestras obtenidas a relaciones C/B de 0,15 y 0,3 se calculó un valor promedio. El análisis aproximado indica una reducción del contenido en cenizas y un incremento del carbono fijo con la presión. Tal y como se comentó en el capítulo V.2, la disminución del contenido en cenizas está directamente relacionada con el mayor rendimiento de char con la presión. Resulta destacable el alto contenido en carbono fijo a 10 bar. El incremento de presión inhibe la volatilización de los compuestos contenidos en los diferentes biopolímeros, lo que se traduce en una mayor proporción de materia condensada en el char. En el caso específico del char obtenido a partir de la lignina, las unidades aromáticas que la conforman (esto es, ácidos y alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico) presentan un elevado punto de ebullición, de modo que un aumento de presión dificulta en mayor medida su volatilización.

En lo que respecta al análisis elemental, se observó en todos los casos un incremento del contenido en carbono con la presión, mientras que la concentración de hidrógeno se mantuvo aproximadamente constante. Se trata de otro efecto derivado de la mayor interacción entre el char y los vapores de pirólisis primarios promovido por la presión. Esta reactividad adicional produce el desprendimiento de grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilo, carbonilo y carboxilo, dando lugar a la formación adicional de gases no condensables. La liberación de estos grupos explica la mayor concentración de carbono y la disminución de la de oxígeno en el char a 10 bar.

Tabla V.6.3. Análisis aproximado y elemental promedio de las muestras de char obtenidas a 1 y 10 bar en pirólisis catalítica de celulosa, hemicelulosa y lignina a relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

Muestra de char	Cel 1 bar	Cel 10 bar	Hem 1 bar	Hem 10 bar	Lig 1 bar	Lig 10 bar
Análisis inmediato (% en peso)						
Cenizas	9,7	6,7	19,3	15,0	3,5	3,0
Carbono fijo	67,5	75,3	66,5	71,1	71,4	79,0
Materia volátil	22,8	18,0	14,2	13,9	25,1	18,0
Análisis elemental (% en peso)						
C	82,5	84,1	56,2	65,3	74,5	78,0
H	3,4	3,4	3,3	3,2	3,0	2,9
N	0,1	0,1	0,2	0,0	0,9	0,8
S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5
O	14,0	12,4	40,3	31,5	21,1	17,8
PCS (MJ/kg char)	31,1	31,9	18,9	23,0	27,4	28,8

La producción de coque se redujo con la presión en los ensayos con celulosa y, especialmente con hemicelulosa, lo que se atribuye a un mayor craqueo de los compuestos volátiles que entran en contacto con la zeolita ZSM-5, favoreciéndose de este modo su difusión y conversión catalítica. Sin embargo, la mayor estabilidad de las unidades aromáticas generadas a partir de la lignina, junto al elevado tamaño molecular de las mismas, no permitió reducir la producción de coque con la presión.

A partir de la celulosa y hemicelulosa, y empleando una relación C/B de 0,15, el incremento de presión permitió una mayor liberación de gases, mientras que a 0,3 esta se vio reducida. En los ensayos con lignina la producción de gases resultó inferior a la de los otros dos biopolímeros, si bien se vio favorecida con la presión a relaciones C/B tanto de 0,15 como de 0,3. Este bajo rendimiento a gases se atribuye a la alta estabilidad

de los compuestos aromáticos que componen la lignina, lo que a su vez indica que tuvo lugar principalmente un craqueo de sus cadenas laterales.

La *Figura V.6.3* muestra el rendimiento de las especies moleculares presentes en la fracción gaseosa de la pirólisis de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C). Las especies mayoritarias en todos los ensayos fueron el CO y el CO₂. Las fracciones gaseosas procedentes de celulosa y hemicelulosa mostraron también una composición significativa de olefinas, mientras que a partir de lignina se observaron unas concentraciones considerables de CH₄.

El aumento de la relación C/B a 1 bar ejerció un mayor efecto sobre los gases obtenidos a partir de celulosa, de forma que se favoreció considerablemente la producción de CO, olefinas y, en menor medida, CO₂. Los compuestos gaseosos obtenidos a partir de la hemicelulosa muestran tendencias similares, aunque menos significativas, mientras que en el caso de la lignina únicamente se obtuvo un ligero aumento en la generación de olefinas.

Estos resultados indican que se produjo un mayor grado de desoxigenación del bio-oil* con el incremento de la relación C/B. Los bio-oils* procedentes de celulosa y hemicelulosa se vieron sometidos en mayor medida a fenómenos de descarbonilación a una relación C/B de 0,3. Por su parte, la mayor producción de olefinas con la relación C/B es otra muestra de la desoxigenación ocasionada sobre estos compuestos. La alta estabilidad química que presentan los oligómeros procedentes de la lignina dificultó el craqueo y la desoxigenación de los compuestos presentes en los vapores de pirólisis, lo que justifica la baja influencia de la relación C/B en la composición de los gases. Los resultados obtenidos para la composición de la fracción gaseosa a partir de la pirólisis de lignina a 1 bar resultaron similares a los del estudio realizado por Lago y colaboradores [78]. En esta investigación se llevó a cabo la pirólisis catalítica de una lignina extraída a partir de restos de poda, utilizando la zeolita ZSM-5 como catalizador con una relación C/B de 0,2 y unas temperaturas de 600 °C en la zona térmica y 450 °C en la zona catalítica. Los rendimientos obtenidos de CO, CO₂ y CH₄ fueron de en torno al 5 %, 7 % y 1 % (p/p), respectivamente.

El aumento de la relación C/B a 10 bar no implicó cambios notables en la composición de los gases permanentes. La producción de CO se mantuvo aproximadamente constante, excepto en el caso de la hemicelulosa, en el cual se observó un ligero incremento. El rendimiento de CO₂ tampoco experimentó variaciones notorias, mientras que las olefinas vieron atenuados los incrementos observados a 1 bar. La generación de parafinas e hidrógeno se vio favorecida en todos los casos.

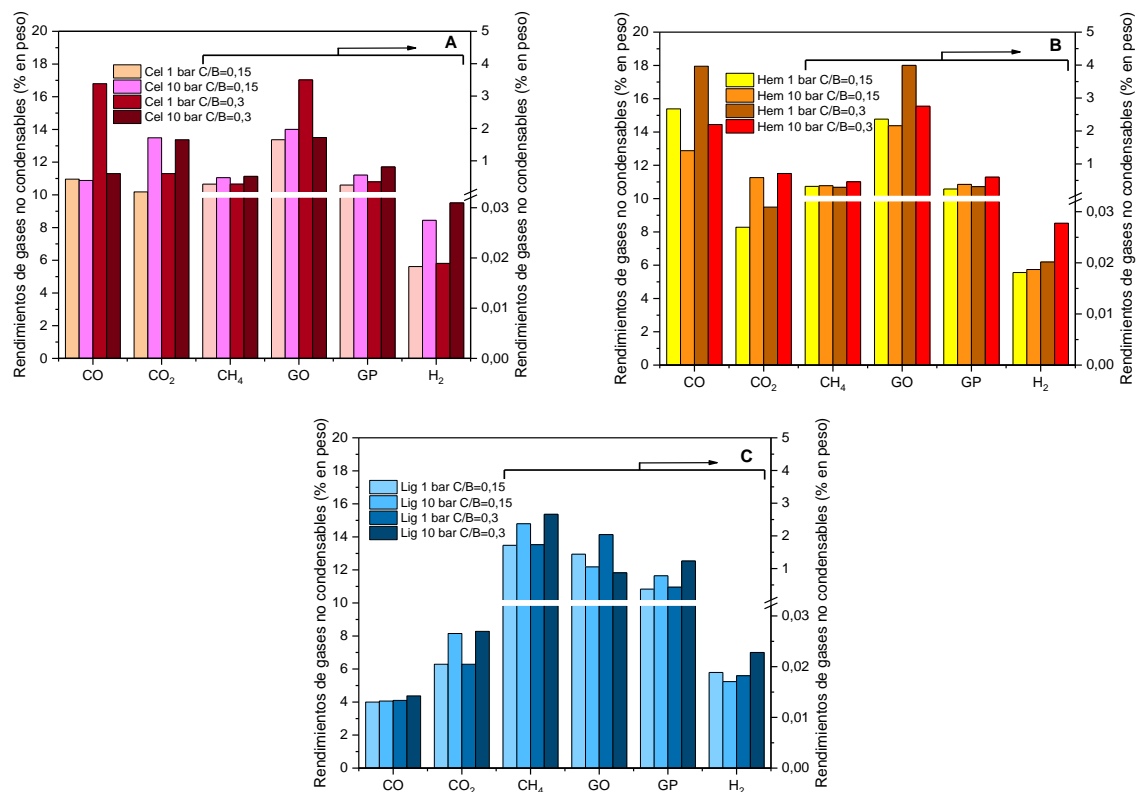


Figura V.6.3. Rendimientos de gases no condensables a partir de la pirólisis catalítica de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C) a 1 y 10 bar y relaciones másicas catalizador/biomasa de 0,15 y 0,3.

El incremento de presión en los ensayos con celulosa y hemicelulosa inhibió significativamente la producción de CO a la máxima relación C/B empleada, mientras que el rendimiento a CO₂ se vio favorecido con los tres biopolímeros. Este comportamiento implica una eliminación de oxígeno más eficiente de los volátiles. Por su parte, la generación de CH₄ únicamente se vio más afectada en el caso de la lignina, para la que se observó un aumento a 10 bar, lo que sugiere una mayor desoxigenación de los grupos metoxi situados en las cadenas laterales de sus unidades aromáticas.

También cabe destacar la disminución experimentada en el rendimiento a olefinas con la presión. Por el contrario, la generación de parafinas e hidrógeno se vio promovida con la presión, siendo este último más notorio a partir de celulosa. La mayor presencia de

estos compuestos indica que tuvieron lugar fenómenos de transferencia de hidrógeno sobre parte de las olefinas formadas durante la pirólisis.

V.6.3 Selectividades de desoxigenación

Para confirmar la mayor desoxigenación provocada en los vapores de pirólisis a 10 bar y relación C/B de 0,3, se determinó las selectividades globales de desoxigenación. La *Figura V.6.4* representa la comparativa de los valores obtenidos en los ensayos de pirólisis realizados a partir de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C). Los resultados muestran que el principal mecanismo de desoxigenación en los vapores de pirólisis es la deshidratación. El valor de esta selectividad oscila entre el 60 y el 70 % en todos los ensayos. Los mecanismos de descarbonilación y descarboxilación resultan equiparables al considerar los ensayos de celulosa y hemicelulosa, mientras que en el caso de la lignina se observa una mayor selectividad de descarboxilación.

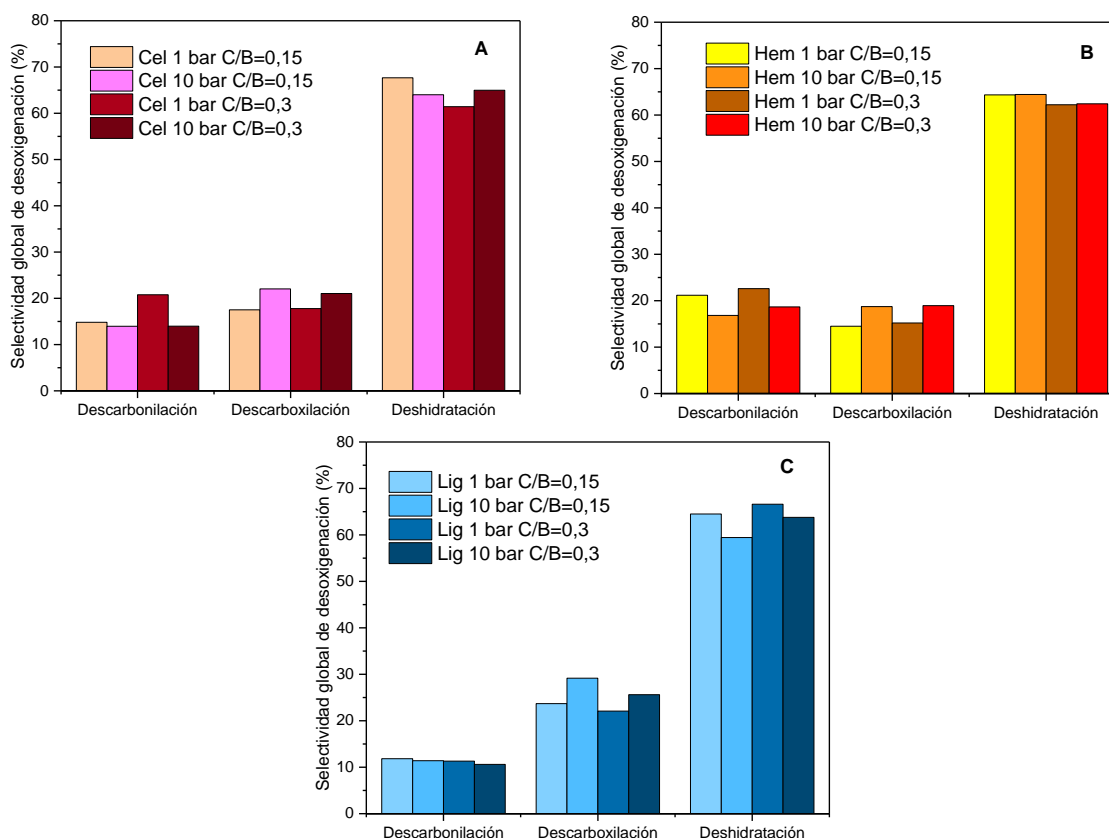


Figura V.6.4. Selectividades globales de desoxigenación (expresadas en % molar) de los experimentos de pirólisis catalítica a 1 bar y 10 bar y relaciones másicas catalizador/biomasa de 0,15 y 0,3 a partir de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).

Sólo en el caso de la celulosa se aprecia que el incremento de la relación C/B a 1 bar favorece la descarbonilación, mientras que la descarboxilación apenas se ve afectada.

El empleo de una relación C/B de 0,3 a 1 bar garantizó una ruptura más exhaustiva de las unidades de levoglucosano procedentes de la volatilización primaria de la celulosa, con la posterior liberación de CO. Tal y como observó el grupo de Feroso [96], la descarbonilación fue el principal mecanismo de desoxigenación promovido ante un incremento de la relación C/B de la zeolita ZSM-5, lo que implica a su vez una menor selectividad de deshidratación.

Los resultados de selectividad muestran una mayor actividad desoxigenante de la zeolita ZSM-5 a 10 bar, ya que se produce un desplazamiento de selectividades hacia una mayor descarboxilación. Esto implica una mayor eliminación de oxígeno por cada átomo de carbono liberado en la fracción gaseosa, lo que puede resultar beneficioso desde el punto de vista del rendimiento másico y energético del bio-oil*. La alta proporción de grupos hidroxilo presentes en los constituyentes de la celulosa, la hemicelulosa y, en menor proporción, en la lignina justifican la predominancia de las selectividades de deshidratación. La escisión de enlaces C-O que provoca la liberación de estos grupos funcionales es catalizada por la acidez de la zeolita ZSM-5, formándose en consecuencia moléculas de agua [204].

V.6.4 Análisis elemental e inmediato: Bio-oil*

En la *Tabla V.6.4* se representa el análisis inmediato y elemental de los bio-oils* obtenidos en los diferentes ensayos del presente capítulo. Este análisis muestra un descenso de la concentración de oxígeno con la relación C/B y con la presión para todos los biopolímeros. La reducción más destacada tuvo lugar en el bio-oil* procedente de la celulosa, alcanzándose un contenido en oxígeno del 1,2 % (p/p) a 10 bar con una relación C/B de 0,3. En estas mismas condiciones, el contenido en oxígeno fue del 7,3 y 8,6 % en las muestras procedentes de hemicelulosa y lignina, respectivamente.

La mayor desoxigenación producida en el bio-oil* procedente de celulosa sugiere que las moléculas de levoglucosano presentan una mayor afinidad con la zeolita ZSM-5. Los grupos hidroxilo y los átomos de oxígeno puente de esta molécula son susceptibles de reacciones de desoxigenación al contactar con los centros ácidos de este catalizador. La hemicelulosa también contiene estos grupos funcionales en sus unidades de xilosa. Sin embargo, este biopolímero se caracteriza por una mayor heterogeneidad y diversidad de compuestos en forma de pentosas y hexosas, los cuales presentan diferentes interacciones con la zeolita ZSM-5. Esta característica, unida a la estructura amorfa altamente ramificada de la hemicelulosa, se traduce en un contacto menos efectivo de los vapores primarios de pirólisis con la zeolita ZSM-5. Por otra parte, la

menor reactividad de las unidades aromáticas de la lignina implica un grado de desoxigenación ligeramente inferior. Estas circunstancias conducen a la producción de un bio-oil* con un mayor valor de PCS en el caso de la celulosa a 10 bar y relación C/B de 0,3.

Tabla V.6.4. Análisis elemental y PCS de las muestras de bio-oil* obtenidas a partir de la pirólisis catalítica de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Muestra de bio-oil*	Cel 1 bar C/B=0,15	Cel 10 bar C/B=0,15	Cel 1 bar C/B=0,3	Cel 10 bar C/B=0,3
Análisis elemental (% en peso)				
C	63,6	75,6	82,7	88,4
H	7,0	9,0	9,2	9,7
N	1,0	0,9	1,0	0,7
S	0,0	0,0	0,0	0,0
O	28,4	14,5	7,1	1,2
PCS (MJ/kg bio-oil*)	27,5	35,5	38,9	42,1
Muestra de bio-oil*	Hem 1 bar C/B=0,15	Hem 10 bar C/B=0,15	Hem 1 bar C/B=0,3	Hem 10 bar C/B=0,3
Análisis elemental (% en peso)				
C	67,6	70,1	77,3	82,2
H	7,6	8,1	8,6	8,9
N	0,7	1,2	0,7	1,6
S	0,0	0,0	0,0	0,0
O	24,1	20,6	13,4	7,3
PCS (MJ/kg bio-oil*)	30,0	31,9	35,7	38,4
Muestra de bio-oil*	Lig 1 bar C/B=0,15	Lig 10 bar C/B=0,15	Lig 1 bar C/B=0,3	Lig 10 bar C/B=0,3
Análisis elemental (% en peso)				
C	69,7	75,9	72,8	80,9
H	7,8	8,1	8,4	8,5
N	1,1	1,4	1,0	1,6
S	0,0	0,0	0,0	0,4
O	21,4	14,6	17,8	8,6
PCS (MJ/kg bio-oil*)	31,3	34,6	33,5	37,4

V.6.5 Eficiencia de desoxigenación del bio-oil*

En el presente apartado se evaluó la variación del contenido en oxígeno con respecto al rendimiento másico y energético del bio-oil*, representada en las Figuras V.6.5A y V.5.B, respectivamente, con el objetivo de determinar el grado de eficiencia de desoxigenación en los vapores generados en los ensayos de pirólisis.

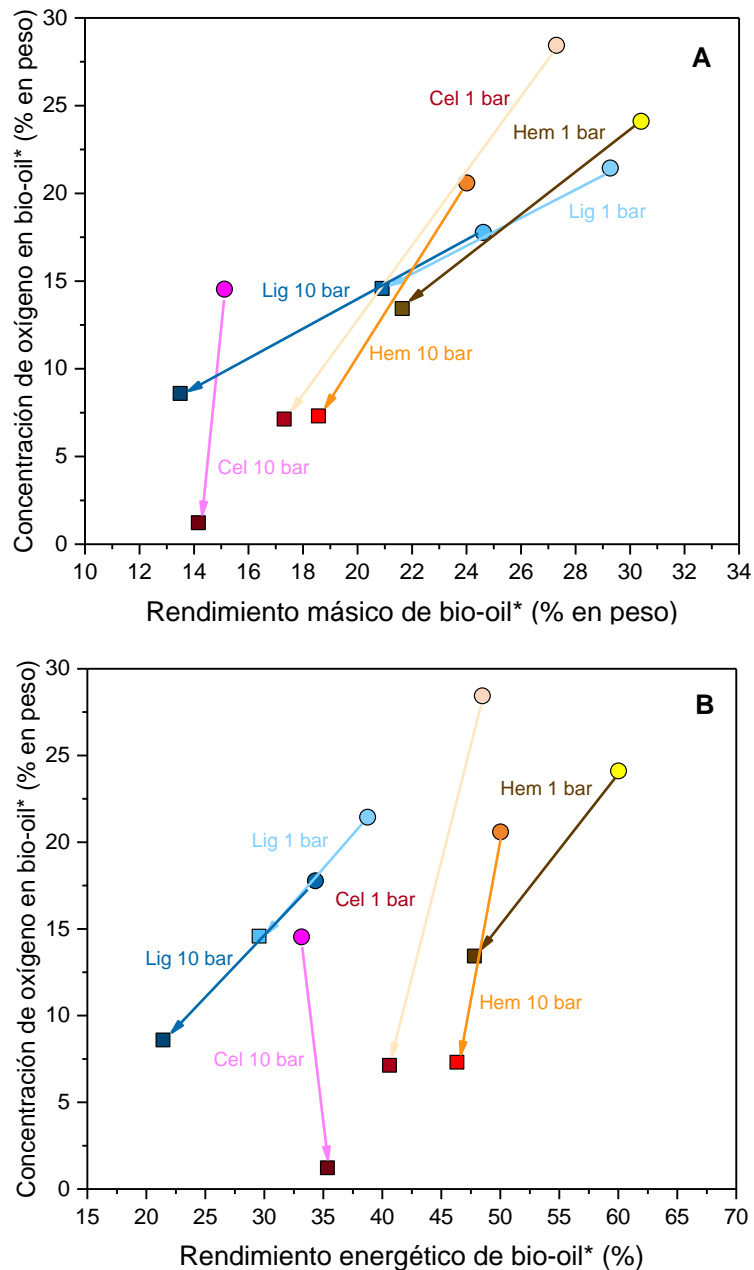


Figura V.6.5. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento másico (expresado en % (p/p)) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) del bio-oil* obtenidos a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 (○) y 0,3 (□) de la zeolita ZSM-5 a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina.

La *Figura V.6.5A* muestra una notable pérdida en el rendimiento másico de bio-oil* a medida que se aumentó la carga de catalizador en los tres biopolímeros a 1 bar. No obstante, al incrementar la presión a 10 bar, en el caso de la celulosa se logró una eliminación casi completa de oxígeno sin apenas afectar a su rendimiento. Este efecto fue menos notable en el caso de la hemicelulosa, y prácticamente imperceptible para la lignina.

Las tendencias fueron similares para el rendimiento energético del bio-oil* (*Figura V.6.5B*) al comparar entre biopolímeros. Sin embargo, cabe destacar que, en el caso de la celulosa, el incremento de la relación C/B a 10 bar dio lugar a una ganancia de rendimiento energético. Dado que en estas condiciones se produjo también una reducción del rendimiento a gases no condensables (*Figura V.6.2A*), se deduce que dicha ganancia pueda estar relacionada con una reactividad de los gases para dar lugar a compuestos que se recogieron en el bio-oil*. Por el contrario, la alta estabilidad química de los compuestos procedentes de la lignina hizo más difícil realizar una desoxigenación significativa.

V.6.6 Diagrama de Van Krevelen

El bajo contenido en oxígeno en el bio-oil* obtenido a 10 bar y un relación C/B de 0,3 sugiere que, bajo estas condiciones de reacción, se obtiene un producto con características similares a las de un combustible fósil. Sin embargo, es preciso considerar también el contenido en carbono e hidrógeno para confirmar esta hipótesis. Para ello, se representa en la *Figura V.6.6* el diagrama de Van Krevelen de las muestras de bio-oil* obtenidas a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina. Las flechas representadas unen los puntos a 1 y 10 bar para una determinada relación C/B.

Los puntos representados en el diagrama de Van Krevelen muestran un desplazamiento progresivo hacia la región "Gasolina-Diesel" según se aumenta tanto la relación C/B como la presión. El resultado más significativo se encontró a 10 bar y relación C/B de 0,3, ya que se obtuvo un bio-oil* a partir de celulosa con una composición bastante cercana a la del rango "Gasolina – Diesel", situándose la relación H/C_{eff} ligeramente por debajo con un valor de 1,28.

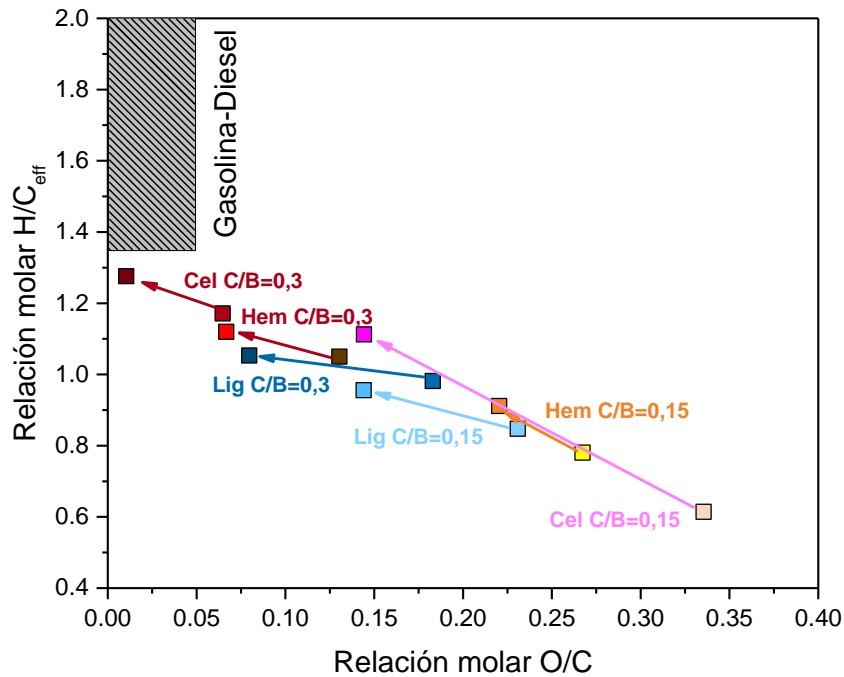


Figura V.6.6. Diagrama de Van Krevelen de las muestras de bio-oil* obtenidas a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 y 0,3 empleando la zeolita ZSM-5 como catalizador a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina.

V.6.7 Análisis GC-MS del bio-oil*: Distribución molecular y fracción cuantificada

La *Figura V.6.7* muestra el análisis GC-MS de los bio-oils* incluidos en el presente capítulo. La concentración de ácidos carboxílicos resultó ser poco significativa tanto para la celulosa como para la lignina en todos los ensayos. Por el contrario, en el bio-oil* obtenido con la menor carga de catalizador a partir de hemicelulosa, tanto a 1 como a 10 bar, su concentración llegó a alcanzar un valor cercano al 6 % (p/p), si bien apenas fueron detectados con la relación C/B más alta. Las proporciones de oxigenados ligeros y furanos también experimentaron una disminución al incrementar la carga de catalizador. Por su parte, el contenido en aromáticos oxigenados no sufrió variaciones significativas en los ensayos con celulosa y hemicelulosa, mientras que en el caso de la lignina se vio notablemente incrementado. En lo que respecta a los hidrocarburos aromáticos, tuvo lugar un destacado crecimiento en todos los casos. La presencia de azúcares resultó apreciable únicamente en el bio-oil* procedente de celulosa a 1 bar con la menor relación C/B empleada.

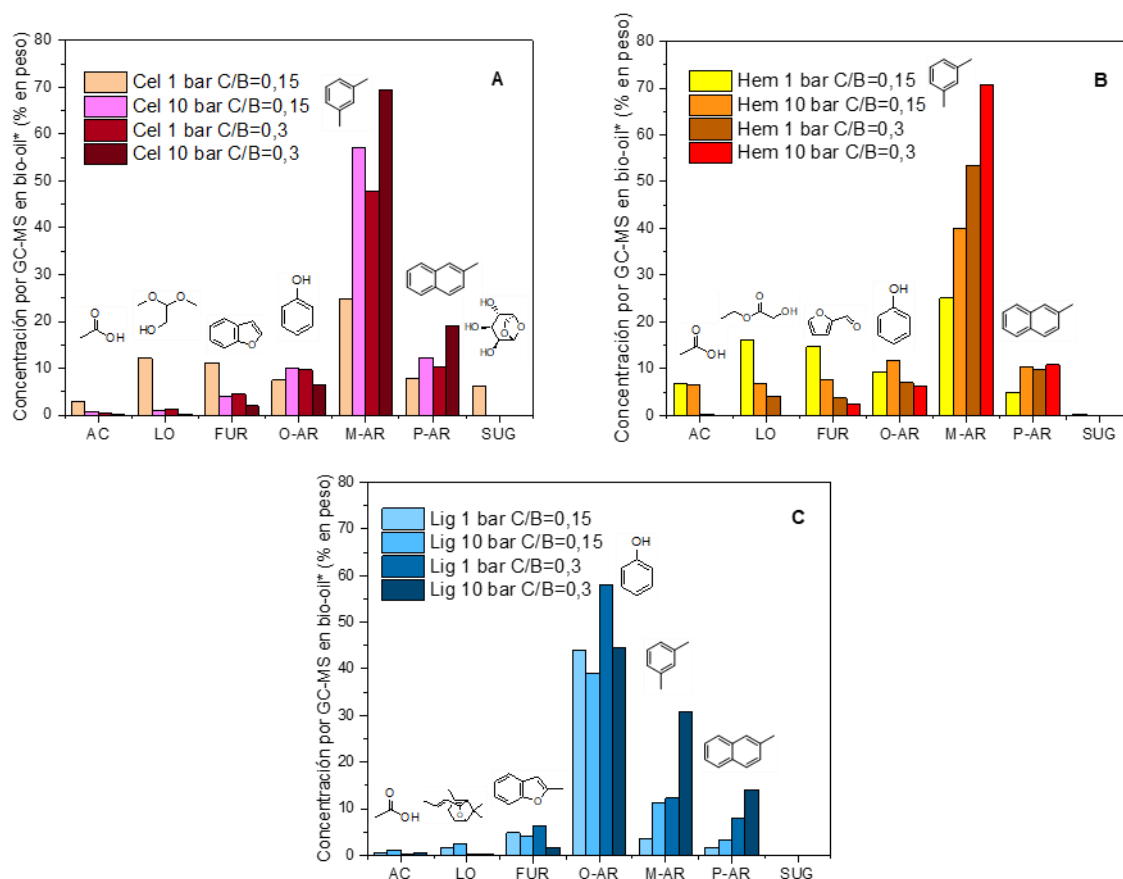


Figura V.6.7. Concentración de familias moleculares (expresadas en % (p/p)) detectadas por GC-MS en las muestras de bio-oil* obtenido a 1 y 10 bar empleando relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de la zeolita ZSM-5 a partir de la pirólisis de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).

El incremento de la relación C/B supuso la conversión de ácidos carboxílicos y oxigenados ligeros, a partir de los cuales se vio favorecida la formación de olefinas, CO, CO₂ y H₂O, entre otros. Por su parte, la evolución de los furanos se justifica principalmente a partir de reacciones de Diels-Alder entre éstos y las olefinas. La presencia de aromáticos oxigenados en el bio-oil* obtenido a partir de celulosa y hemicelulosa se explica a partir de la oligomerización y aromatización de compuestos alifáticos que no fueron completamente desoxigenados previamente. En cambio, la estructura aromática de las unidades estructurales de la lignina justifica su alta concentración a partir de este biopolímero. La elevada concentración de estos compuestos para un relación C/B de 0,3 se debe a un mayor craqueo de estos oligómeros. Como ya se ha visto en capítulos previos, el incremento en la formación de monoaromáticos se justifica principalmente a partir de dos mecanismos: las mencionadas cicloadiciones de Diels-Alder entre furanos y olefinas [94], y secuencias de oligomerización, ciclación y aromatización de olefinas [209]. Este mecanismo

también tiene lugar, aunque en menor medida, a partir de los volátiles procedentes de la pirólisis de lignina.

Una de las rutas preferentes para la conversión catalítica de furanos da como resultado la formación de anillos poliaromáticos [210]. Este fenómeno sucede a partir de la oligomerización y ciclación sobre compuestos monoaromáticos ya generados previamente, de modo que se forman compuestos con anillos aromáticos adicionales. Esta hipótesis coincide con la planteada por Nishu y colaboradores [211], quienes llevaron a cabo la pirólisis catalítica de hemicelulosa extraída a partir de paja de trigo, empleando la zeolita ZSM-5 modificada con diferentes fases activas con el objetivo de maximizar la producción de hidrocarburos aromáticos. La eficacia de difusión de los vapores de pirólisis en los poros de esta zeolita juega un papel fundamental en este sentido, ya que aquellas moléculas que difundan con mayor dificultad a través del catalizador son más propensas a reacciones de oligomerización, dando lugar a compuestos de mayor peso molecular, entre los que se encuentran los poliaromáticos. Por este motivo, los hidrocarburos poliaromáticos constituyen uno de los principales precursores de la formación de coque sobre la superficie del catalizador.

Los resultados recogidos en la *Figura V.6.7* muestran una homogeneización en la composición de los bio-oils* a 10 bar. El incremento de la relación C/B a esta presión dio lugar a un contenido casi inexistente de ácidos carboxílicos, oxigenados ligeros, así como un contenido muy bajo en furanos. No se detectaron, además, compuestos pertenecientes a la familia de los azúcares. Por lo tanto, en el caso de la celulosa y hemicelulosa se favoreció claramente la producción de hidrocarburos aromáticos, mientras que en el caso de la lignina esto únicamente se apreció en las condiciones más severas de reacción (10 bar y relación C/B 0,3). Para este último biopolímero también se intensificó la formación de aromáticos oxigenados.

La degradación de ácidos carboxílicos y la conversión de furanos observada con el incremento de presión sigue la misma línea argumental que los resultados a 1 bar. Por su parte, las concentraciones obtenidas a 10 bar de monoaromáticos indican que los mecanismos de Diels-Alder y oligomerización, ciclación y aromatización de olefinas se vieron más favorecidos que la desoxigenación de compuestos aromáticos oxigenados, ya que a partir de la lignina se obtuvo una proporción más baja de monoaromáticos. El estudio de pirólisis catalítica de lignina realizado por Luo y colaboradores [202] puso de manifiesto la alta energía de disociación del enlace C–O presente en el grupo hidroxilo contenido en el anillo aromático de los fenoles. Por lo tanto, y dadas las moderadas condiciones de reacción establecidas en la presente Tesis Doctoral, resulta poco

probable la deshidroxilación de los compuestos fenólicos para la obtención de hidrocarburos monoaromáticos.

La alta contribución de hidrocarburos aromáticos, y, en el caso de los bio-oils* procedentes de la lignina, de compuestos aromáticos oxigenados, concuerdan con el contenido en oxígeno determinado en el bio-oil*, de acuerdo con lo representado en la *Tabla V.6.4*. Sin embargo, para establecer una correcta relación entre el análisis elemental del bio-oil* y el GC-MS es necesario conocer la fracción detectada y cuantificada en el mismo. Los rendimientos de dichas fracciones son representados en la *Figura V.6.8* para la pirólisis catalítica de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).

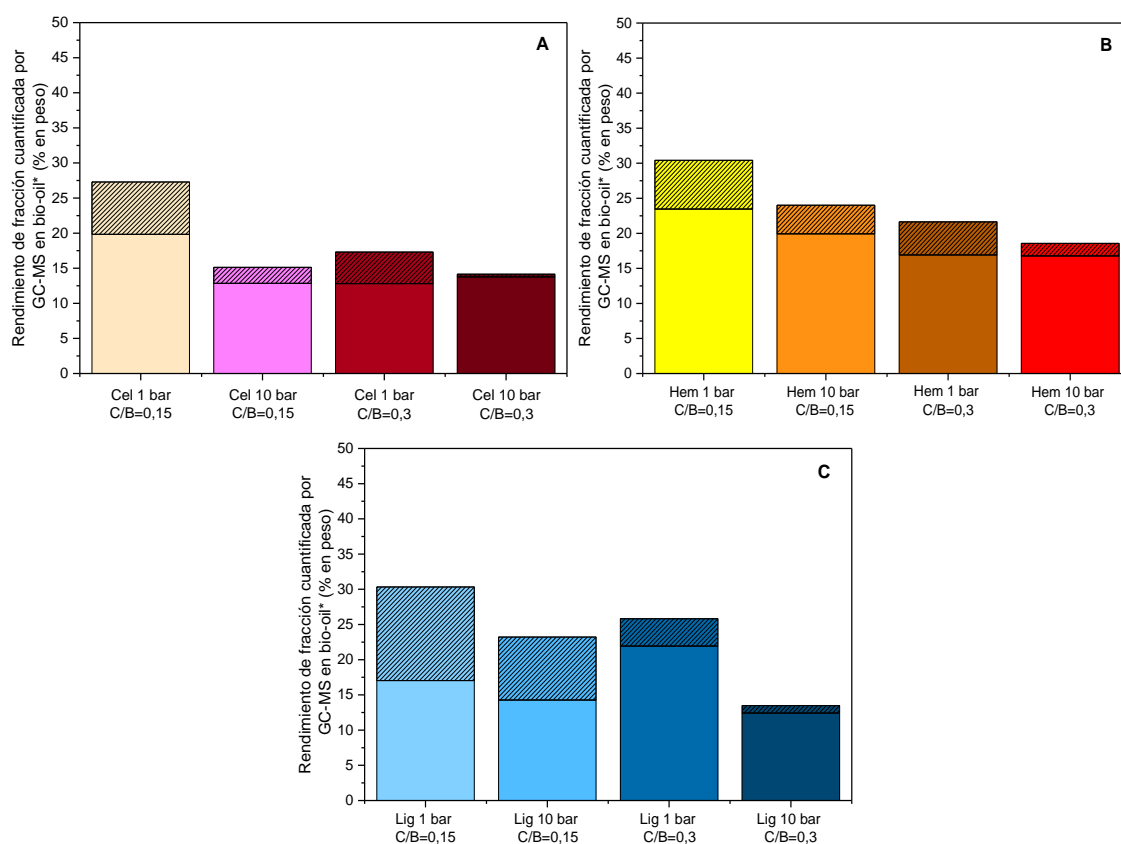


Figura V.6.8. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) por GC-MS de los bio-oils* obtenidos a 1 bar y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de zeolita ZSM-5 a partir de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).

El incremento de la relación C/B a 1 bar supuso la disminución de la fracción cuantificada en el bio-oil* procedente de celulosa y hemicelulosa. En cambio, en el caso de la lignina se observó una tendencia opuesta. Estas variaciones fueron menos pronunciadas con la relación C/B a 10 bar, destacando además un ligero aumento en el bio-oil* procedente de la celulosa. Por su parte, la fracción de compuestos no detectados por GC-MS del bio-oil* se vio reducida tanto al incrementar la relación C/B como la presión.

Dada la disminución en el rendimiento de las fracciones cuantificada y no cuantificada en el bio-oil* obtenido a partir de celulosa y hemicelulosa, se deduce que la descomposición de los compuestos presentes en los vapores de pirólisis tuvo lugar tanto en los oligómeros más pesados como en la fracción más ligera. Sin embargo, en el caso de la lignina predomina este efecto sobre los compuestos de mayor peso molecular, lo que justifica el incremento del contenido en oxigenados aromáticos observado en la *Figura V.6.7*.

La evolución observada en el bio-oil* procedente de la lignina sugiere una transferencia de masa desde la fracción cuantificada a la no cuantificada, y de esta posteriormente a la materia sólida que constituye el char, lo que justifica los elevados incrementos de este producto a 10 bar. Cabe mencionar que, en las condiciones más severas de reacción establecidas, se obtuvieron valores máximos de fracción cuantificada de bio-oil* en términos de concentración. Estas concentraciones fueron del 97,2, 90,3 y 92,1 % (p/p) a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina, respectivamente.

La identificación de los compuestos presentes en el bio-oil* permite adquirir una visión más global y completa del conjunto de reacciones ocasionadas en la pirólisis catalítica a presión. La *Tabla V.6.6* reúne los compuestos mayoritarios presentes en los bio-oils* obtenidos a partir de la celulosa.

La composición mayoritaria en los bio-oils* obtenidos a partir de celulosa se vio reducida a los aromáticos oxigenados e hidrocarburos ante un aumento de presión y de relación C/B. Cabe destacar que los furanos detectados a 1 bar y relación C/B de 0,15 contienen grupos aldehído, tales como el furfural y derivados del mismo, mientras que aquellos obtenidos en condiciones de reacción más severas son de naturaleza aromática, como es el caso del benzofurano. Por su parte, la familia de oxigenados aromáticos consta mayoritariamente de fenol y cresol. En cuanto a la formación de hidrocarburos monoaromáticos, a 1 bar destaca la presencia del indeno, el cual consiste en un anillo aromático unido a un ciclo alifático de 5 átomos de carbono. La concentración de este compuesto se vio incrementada con la relación C/B, mientras que a 10 bar no se detectó en proporciones significativas. Compuestos tales como el xileno y el tolueno alcanzaron valores del 28,8 y 13,1 % (p/p), respectivamente, a 10 bar y relación C/B de 0,3. Los compuestos representativos de los poliaromáticos, esto es, naftaleno y 2-metilnaftaleno, también experimentaron un crecimiento con la presión y la relación C/B. Dentro de la familia de los azúcares, el levoglucosano fue identificado únicamente a 1 bar y relación C/B de 0,15, con una concentración del 5,9 % (p/p).

Tabla V.6.5. Distribución de compuestos mayoritarios determinados por GC-MS de los bio-oils* obtenidos en pirólisis catalítica de celulosa a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

Familia	Cel 1 Bar C/B=0,15	Cel 10 Bar C/B=0,15	Cel 1 Bar C/B=0,3	Cel 10 Bar C/B=0,3
	Compuesto Concentración (% p/p)			
AC	Ácido acético 2,73	-	-	-
LO	1,1-Dimetoxietano 4,99	-	-	-
FUR	3-Furaldehído 2,52	3-Fenilfurano 1,31	Benzofuran 2,76	-
	5-Metil-2-furaldehído 2,13	Benzofurano 1,17	2-Metilbenzofurano 1,34	-
	Benzofurano 1,46	-	-	-
O-AR	Fenol 2,72	Fenol 3,11	Fenol 2,95	Cresol 2,64
	Cresol 2,46	Cresol 3,61	Cresol 3,51	Fenol 1,85
M-AR	Xileno 10,27	Xileno 20,83	Xileno 13,64	Xileno 28,83
	Indeno 2,68	Tolueno 8,88	Tolueno 6,50	Tolueno 13,15
	-	1,2,4-Trimetilbenceno 4,74	Indeno 5,15	1,2,4-Trimetilbenceno 5,25
P-AR	2-Metilnaftaleno 2,04	-	2-Metilnaftaleno 2,90	2-Metilnaftaleno 5,63
	2,6-Dimetilnaftaleno 1,15	2,6-Dimetilnaftaleno 2,10	Naftaleno 1,56	Naftaleno 3,06
	-	-	2,6-Dimetilnaftaleno 1,41	2,6-Dimetilnaftaleno 2,43
SUG	Levoglucosano 5,94	-	-	-

La evolución observada en los furanos pone de manifiesto nuevamente la capacidad aromatizante de la zeolita ZSM-5, dada la presencia de benzofuranos ante un incremento de la relación C/B y de la presión. El trabajo de Vaitheeswaran y colaboradores [210] plantea un mecanismo de reacción diferente de la cicloadición de Diels-Alder para explicar la formación de estos benzofuranos, el cual se representa en la *Figura V.6.9*. Este mecanismo, en el que tiene lugar una transposición de oxi-cope, involucra la generación de un carbocatión en presencia de un medio ácido en el sistema de reacción. Ante esta perturbación, se produce una reestructuración electrónica de la molécula que sitúa la carga positiva en el átomo de oxígeno del furano, formándose un ion oxonio. Este ion provoca la ruptura del heterociclo del furano, lo que da lugar a una cadena alquílica oxigenada susceptible de unirse por alquilación a otros furanos. Una vez insertada esta cadena, el medio ácido favorece la ciclación, aromatización y

desoxigenación, con la consiguiente formación del benzofurano. Por lo tanto, este mecanismo involucra una etapa ya mencionada de aromatización a partir de olefinas, con la salvedad de involucrar un segundo furano en la reacción global.

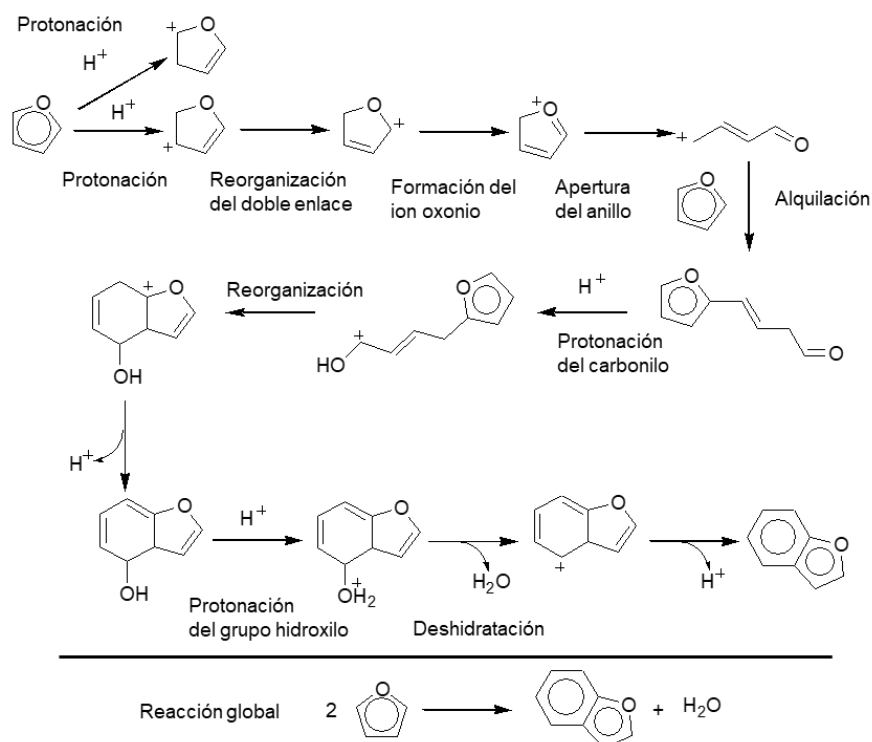


Figura V.6.9. Ruta de conversión catalítica de furano a benzofurano mediante el mecanismo de apertura de anillo propuesta por Vaitheeswaran y colaboradores (adaptado de [210]).

Con respecto a la producción de oxigenados aromáticos, esta se vio ligeramente favorecida con la relación C/B a 1 bar. De acuerdo con la investigación realizada por Behrens y colaboradores [212], quienes llevaron a cabo una pirólisis catalítica de celulosa empleando la zeolita ZSM-5 como catalizador, la formación de compuestos fenólicos no procede de los vapores primarios de pirólisis, sino de reacciones secundarias ocasionadas a partir de éstos. Wang y colaboradores [213] propusieron el mecanismo reflejado en la *Figura V.6.10* para la formación de estos compuestos.

Los autores que propusieron este mecanismo de reacción incluyen no sólo la hidroxiacetona, sino también otros compuestos oxigenados, tales como furanos, ciclopentanonas, hidroxialdehído, etc, como moléculas de partida para la producción de compuestos oxigenados aromáticos. Este mecanismo consta de una serie de etapas de condensación aldólica, deshidratación e isomerización, entre otras. Con respecto a la producción de hidrocarburos monoaromáticos, resulta probable la desoxigenación de benzofurano como mecanismo de formación de indeno, dada la similitud en los anillos

estructurales de los dos compuestos. La investigación realizada por Gancedo y colaboradores [214] destaca algunas de las familias de compuestos involucradas en las condensaciones de Diels-Alder que tienen lugar durante la pirólisis de biomasa, siendo los indenos uno de los productos principales obtenidos. Por su parte, la distribución observada en los poliaromáticos, constituida principalmente por naftaleno, 2-metilnaftaleno y 2,6-dimetilnaftaleno, sugiere que la formación de estos últimos se viera favorecida por la oligomerización de hidrocarburos monoaromáticos.

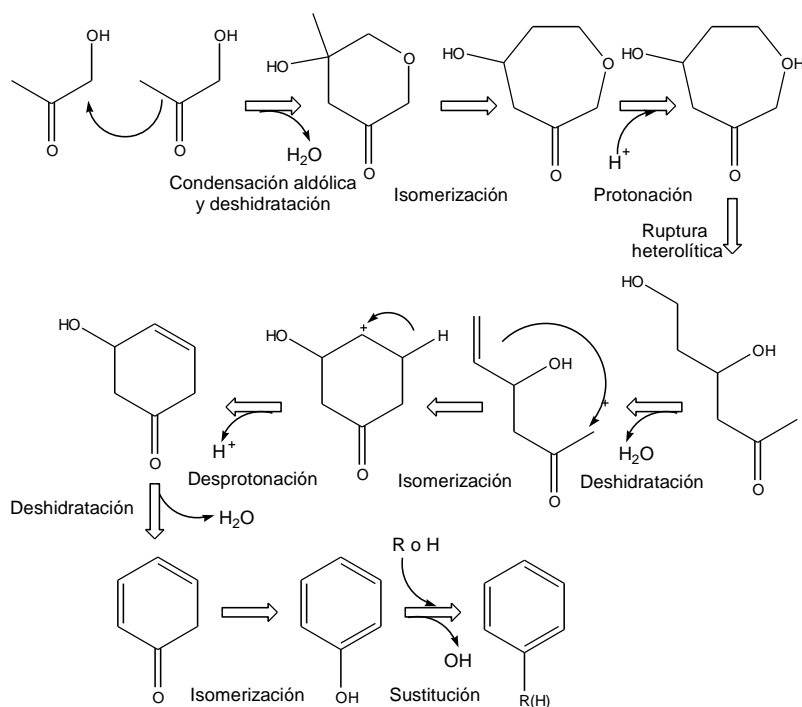


Figura V.6.10. Mecanismo de formación de fenol y compuestos aromáticos a partir de hidroxiacetona, propuesto por Wang y colaboradores (adaptado de [213]).

En la *Tabla V.6.7* se muestra la distribución de compuestos mayoritarios presentes en los bio-oils* obtenidos a partir de hemicelulosa. De nuevo, la heterogeneidad de familias moleculares se ve reducida a medida que se acentúan las condiciones de presión y relación C/B. La distribución de furanos, oxigenados aromáticos e hidrocarburos fue similar a la observada en el bio-oil* obtenido de la celulosa. Por otro lado, no se detectaron azúcares en los bio-oils* procedentes de la hemicelulosa.

Como ya se discutió anteriormente, la hemicelulosa es la principal responsable de la producción de ácido acético en el proceso de pirólisis [142,143]. Por lo tanto, se deduce que el aumento de presión a una relación C/B de 0,15 intensificó la conversión de las unidades de xilosa para favorecer la formación de ácido acético. Al establecer unas condiciones catalíticas más severas se produjo, además, la degradación de ácido

acético en compuestos gaseosos, entre los que destaca el CO₂ y el CH₄ [166]. La degradación primaria de las unidades de xilosa favoreció la formación de oxigenados ligeros, furanos y anhdroxilopiranosas, de acuerdo con el estudio elaborado por Patwardhan y colaboradores [203]. La presencia mayoritaria de fenol y cresoles en la familia de los aromáticos oxigenados sugiere una conversión de las dianhidroxilopiranosas procedentes de la degradación primaria de hemicelulosa. La descarbonilación, ruptura del átomo de oxígeno del heterociclo y aromatización de estos compuestos justifica la formación de derivados del fenol.

Tabla V.6.6. Distribución de compuestos mayoritarios determinados por GC-MS de los bio-oils* obtenidos en pirólisis catalítica de hemicelulosa a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3.

	Hem 1 Bar C/B=0,15	Hem 10 Bar C/B=0,15	Hem 1 Bar C/B=0,3	Hem 10 Bar C/B=0,3
Familia	Compuesto Concentración (% p/p)			
AC	Ácido acético 5,03	Ácido acético 5,84	-	-
	2-Hidroxiacetato de etilo 4,07		1,1-Dietoxietano 1,63	
LO	1,1-Dimetoxietano 3,12	Metil-vinil cetona 1,51		-
	Metil-vinil cetona 2,02		Metil-vinil cetona 1,09	
FUR	3-Furfural 3,99	Benzofurano 1,64	Benzofurano 1,32	-
	3-Metilfurano 1,15		2-Metilbenzofurano 1,12	
O-AR	Fenol 2,24	Fenol 2,95	Fenol 1,98	Fenol 1,88
	Cresol 1,54	Cresol 3,78	Cresol 1,27	Cresol 1,50
			Vinil-benzoetanol 1,12	
M-AR	Xileno 5,99	Xileno 11,79	Xileno 27,26	Xileno 43,82
	Tolueno 3,16	Tolueno 6,93	Tolueno 9,93	Tolueno 15,77
	Indeno 2,55	Indeno 1,95	Indeno 2,70	1,3,5-Trimetilbenceno 3,22
P-AR		2-Metilnaftaleno 1,89	2-Metilnaftaleno 5,82	2-Metilnaftaleno 3,46
	2-Metilnaftaleno 1,32	2,6-Dimetilnaftaleno 1,20	Naftaleno 1,96	Naftaleno 2,35
				2,6-Dimetilnaftaleno 1,96
SUG	-	-	-	-

Por último, se recoge en la *Tabla V.6.8* la composición mayoritaria de los bio-oils* obtenidos a partir de lignina. Con respecto a la distribución de furanos, se detectó el compuesto 2-acetil-5-metilfurano a 10 bar y relación C/B de 0,15, mientras que, a 1 bar y 0,3, los compuestos representativos de esta familia fueron los benzofuranos. Entre los oxigenados aromáticos mayoritarios se encuentran, nuevamente, el fenol y el cresol. La distribución de hidrocarburos aromáticos resultó bastante similar a la identificada en los bio-oils* obtenidos a partir de celulosa y hemicelulosa, con la salvedad de que no se detectaron concentraciones mayoritarias de indeno. La presencia de hidrocarburos poliaromáticos resultó significativa únicamente en los ensayos con la mayor carga de catalizador empleada.

La concentración de fenol y cresol se vio favorecida con la presión a una relación C/B de 0,15, mientras que a 0,3 experimentó un ligero descenso, lo que podría sugerir una deshidroxilación del anillo aromático previa a la formación de hidrocarburos. No obstante, según el estudio realizado por Ma y colaboradores [215], en el que llevaron a cabo la pirólisis catalítica de lignina utilizando catalizadores zeolíticos con diferentes niveles de acidez y distribuciones de tamaño de poro, los compuestos fenólicos no presentan una alta reactividad en sus grupos hidroxilo para formar hidrocarburos aromáticos, requiriéndose para ello condiciones severas de reacción.

De acuerdo con lo discutido previamente, la energía requerida para la eliminación del grupo hidroxilo en los anillos aromáticos hace que este mecanismo resulte poco probable en las moderadas condiciones de reacción empleadas en la presente Tesis Doctoral. Como alternativa, se deduce que tuvieron lugar mecanismos de repolimerización de los oxigenados aromáticos que favorecen la formación de coque. Por su parte, el incremento en la formación de xileno, tolueno y 1,2,4-trimetilbenceno se justifica a partir de una mayor actividad aromatizante de la zeolita ZSM-5 con la presión. De acuerdo con los ensayos realizados por Mullen y Boateng [216], los cuales consistieron en una pirólisis catalítica de lignina sobre zeolita ZSM-5 empleando relaciones C/B de 1 y 3, las olefinas generadas durante la descomposición de los oligómeros constituyen la principal fuente de producción de hidrocarburos monoaromáticos. Esta investigación coincide, además, en atribuir la transformación catalítica del fenol como una de las principales fuentes de desactivación del catalizador mediante la formación de coque.

Tabla V.6.7. Distribución de compuestos mayoritarios determinados por GC-MS de los bio-oils* obtenidos en pirólisis catalítica de lignina a 1 y 10 bar y relaciones C/B de catalizador de 0,15 y 0,3.

Familia	Lig 1 Bar C/B=0,15	Lig 10 Bar C/B=0,15	Lig 1 Bar C/B=0,3	Lig 10 Bar C/B=0,3
Compuesto				
Concentración (% p/p)				
AC	-	Ácido acético 1,07	-	-
LO	2,7-Epoxi-megastigma- 4,8-dieno 1,24	2,7-Epoxi-megastigma- 4,8-dieno 1,90	-	-
FUR	-	2-Acetil-5-metilfurano 1,21	2-Metilbenzofurano 2,33 Benzofurano 1,55	-
O-AR	Fenol 3,31 1-(4-Hidroxí-3,5- dimetoxifenil)etanona 2,69 Cresol 2,67	Fenol 4,25 3-Metil-1,2- benzenodiol 3,86 Cresol 3,53	Fenol 9,32 Cresol 11,27	Fenol 8,54 Cresol 10,46
M-AR	Xileno 1,26	Xileno 4,21 Tolueno 2,41 1,2,4-Trimetilbenzeno 1,09	Xileno 4,55 Tolueno 2,19 1,2,4-Trimetilbenzeno 1,00	Xileno 10,73 Tolueno 6,06 1,2,4-Trimetilbenzeno 2,30
P-AR	-	-	2,6-Dimetilnaftaleno 1,93 2-Metilnaftaleno 1,62	2-Metilnaftaleno 2,86 Naftaleno 2,43 2,6-Dimetilnaftaleno 1,46
SUG	-	-	-	-

V.6.8 Conclusiones

Una vez analizados y discutidos los resultados obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de celulosa, hemicelulosa y lignina a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3 empleando la zeolita ZSM-5 como catalizador, se extrajeron las siguientes conclusiones:

- El incremento de presión favorece la producción de char a partir de todos los biopolímeros, siendo este efecto más notable con la lignina. La naturaleza aromática de sus oligómeros constituyentes provoca una menor volatilización durante la pirólisis, de forma que una mayor proporción de los mismos queda retenida en el char.

- El empleo de mayores cargas de zeolita ZSM-5 a presión favorece la oligomerización de las olefinas gaseosas para generar compuestos condensables en el bio-oil*, atenuando así la reducción del rendimiento másico observado con menores cantidades de catalizador.
- El bio-oil* experimenta bruscos descensos del contenido en oxígeno ante un incremento de presión en la pirólisis catalítica a partir de celulosa y de hemicelulosa. La alta interacción entre los vapores primarios de pirólisis y la zeolita ZSM-5 promueve en gran medida reacciones de desoxigenación. Sin embargo, la gran estabilidad química de los oligómeros aromáticos derivados de la lignina implica una menor desoxigenación en los volátiles.
- El incremento de la relación C/B y de la presión en los ensayos con celulosa y hemicelulosa da lugar a una composición en el bio-oil* basada en hidrocarburos monoaromáticos. La combinación de presión y carga de zeolita ZSM-5 favorece los mecanismos de desoxigenación, oligomerización, ciclación y aromatización sobre los compuestos oxigenados alifáticos.
- La producción de hidrocarburos monoaromáticos resulta menos notable a partir de la lignina, predominando la ruptura de los enlaces estructurales sobre los oligómeros de mayor peso molecular para la producción de compuestos aromáticos oxigenados.
- La mejora de la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 con la presión permitió obtener una mayor proporción de fracción cuantificable por GC-MS en el bio-oil* para los tres biopolímeros estudiados.
- La presencia de la zeolita ZSM-5 a 10 bar favorece la incorporación de anillos aromáticos sobre los furanos para la producción de benzofuranos, previo a su conversión completa en hidrocarburos mediante mecanismos de condensación de Diels-Alder y de oligomerización, ciclación y aromatización de olefinas.
- La alta estabilidad química de los enlaces hidroxilo de los aromáticos oxigenados dificulta su desoxigenación para la producción de monoaromáticos. Por el contrario, estos compuestos son, junto a los hidrocarburos poliaromáticos, precursores en la formación de coque, debido a su alta propensión a mecanismos de repolimerización.

VI. CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de los capítulos incluidos en *Resultados y Discusión* se ha desarrollado el análisis e interpretación de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral sobre el estudio del efecto de un incremento moderado de la presión (de 1 a 10 bar) en la pirólisis térmica y catalítica de biomasa lignocelulósica sobre diferentes catalizadores zeolíticos. En esta sección se recogen las principales conclusiones extraídas en cada uno ellos:

- El incremento moderado de presión en la pirólisis térmica de biomasa promueve la condensación de los compuestos de mayor peso molecular presentes en los volátiles primarios. Esto conduce a la incorporación de productos pesados en el char, aumentando el rendimiento a dicho producto.
- Por otro lado, el incremento de presión en la pirólisis térmica no contribuye una mejora de las propiedades del bio-oil*, ya que no se producen cambios significativos en su contenido en oxígeno ni se promueve la formación de hidrocarburos aromáticos.
- En presencia de zeolita ZSM-5 nanocristalina (Si/Al = 42), el aumento de presión en la pirólisis incrementa significativamente su actividad catalítica, viéndose mejorados los principales mecanismos de reacción promovidos por este catalizador: craqueo, desoxigenación y formación de hidrocarburos aromáticos, teniendo lugar este último principalmente mediante reacciones de Diels-Alder y oligomerización, ciclación y aromatización de olefinas.
- La pirólisis catalítica a presión mejora la eficiencia de desoxigenación de los volátiles, de modo que se produce una mayor liberación de oxígeno en forma de CO, CO₂ y H₂O, acompañada por una menor pérdida de rendimiento másico y energético en el bio-oil*.
- La mejora de la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 ante un incremento de presión se basa en un contacto más estrecho entre los centros ácidos de la zeolita, principalmente los centros Brønsted, y los vapores de pirólisis. Por lo tanto, la inhibición parcial de este tipo de acidez mediante la incorporación de fases metálicas (basadas en Zr, Ti, Sn, Mg, Ca y K) que aportan centros ácidos de Lewis y/o basicidad disminuye el grado de conversión catalítica de los vapores de pirólisis.
- La presencia de Ga en la estructura cristalina de las zeolitas tipo MFI ejerce una alta actividad deshidrogenante y aromatizante sobre los vapores de pirólisis. Asimismo, la morfología de nanoesponja en estas zeolitas permite una mayor

accesibilidad de los volátiles a los centros ácidos, debido a una elevada superficie externa, lo que permite una mayor conversión catalítica en comparación con la morfología de nanolámina.

- La pirólisis catalítica a presión de celulosa y hemicelulosa da lugar a un bio-oil* con un bajo contenido en oxígeno, al estar constituido mayoritariamente por hidrocarburos aromáticos, de lo que se deduce que los biopolímeros de holocelulosa son los principales responsables de la formación de estos compuestos. La desoxigenación del bio-oil* procedente de celulosa y hemicelulosa tiene lugar con una mínima pérdida de rendimiento másico y energético. Por su parte, la conversión catalítica de la lignina da lugar a un bio-oil* compuesto fundamentalmente por compuestos aromáticos oxigenados. En este caso, el aumento de la presión también incrementa la actividad catalítica de desoxigenación de la zeolita ZSM-5, favoreciendo el desarrollo de reacciones de desmetoxilación.

De cara a futuros trabajos de investigación enfocados en incrementar la producción de hidrocarburos monoaromáticos a partir de biomasa lignocelulósica, es importante atenuar la pérdida de rendimiento másico en el bio-oil*, al mismo tiempo que mantener la actividad aromatizante de la zeolita ZSM-5. Por ello, equilibrar la presencia de centros ácidos de Brønsted y de Lewis debe contribuir a este propósito. La incorporación de metales que aportan acidez de Lewis al sistema catalítico debe tener lugar en la red de la zeolita, de modo que no tenga lugar una reducción de la superficie específica o la inhibición de centros ácidos de Brønsted. Asimismo, dada la capacidad aromatizante del Ga sobre la estructura de la zeolita tipo MFI, optimizar la carga de este elemento puede aportar resultados interesantes sobre el rendimiento de hidrocarburos monoaromáticos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2022, 2022. www.iea.org.
- [2] bp, Full report – Statistical Review of World Energy 2021, 2021.
- [3] Agencia Internacional de la Energía, Perspectiva Energética Global 2018, 2018.
- [4] US Energy Information Administration (EIA), International Energy Outlook 2017 Overview, International Energy Outlook 2017. IEO2017 (2017) 143. [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf).
- [5] OECD Publishing, OECD Economic Outlook, Interim Report March 2023: A Fragile Recovery, Paris, 2023.
- [6] International Energy Outlook 2021 with projections to 2050, 2021. www.eia.gov.
- [7] bp, Statistical Review of World Energy 2022, 2022.
- [8] L. Yan, Analysis of the International Oil Price Fluctuations and Its Influencing Factors, American Journal of Industrial and Business Management. 02 (2012) 39–46. <https://doi.org/10.4236/ajibm.2012.22006>.
- [9] International Energy Agency, Energy Efficiency 2020, 2020. https://www.oecd-ilibrary.org/energy/energy-efficiency-2020_dfd85134-en.
- [10] Plan nacional integrado de energía y clima, 2020. <https://www.miteco.gob.es/es/prensa/pniec.aspx>.
- [11] Tribunal de Cuentas Europeo, Emisiones de gases de efecto invernadero en la UE, 2019. https://www.eca.europa.eu/lists/ecadocuments/sr19_18/sr_greenhouse_gas_emissions_es.pdf.
- [12] Red eléctrica de España, (2021). <https://www.ree.es/es/datos/aldia>.
- [13] Consejo de la Unión Europea, Directiva (UE) 2015/1513 del Parlamento Europeo y del Consejo de 9 de septiembre de 2015, Diario Oficial de La Unión Europea. 2015 (2001) 37–39.
- [14] S.K. Maity, Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 43 (2015) 1427–1445. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.092>.
- [15] K. Bracmort, R.W. Gorte, Biomass: Comparison of definitions in legislation, 2019. <https://sgp.fas.org/crs/misc/R40529.pdf>.
- [16] G. Brunori, Biomass, Biovalue and Sustainability: Some Thoughts on the Definition of the Bioeconomy, EuroChoices. 12 (2013) 48–52. <https://doi.org/10.1111/1746-692X.12020>.
- [17] N.L. Panwar, R. Kothari, V. V. Tyagi, Thermo chemical conversion of biomass - Eco friendly energy routes, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16 (2012) 1801–1816. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.024>.

- [18] A.L. Mendiburu, Ó. Lumbreras, *Biomasa y cultivos energéticos*, 2010. https://upa.es/_clt/lt_cuadernos_9/pag_032-035_mendiburu.pdf.
- [19] M. Samer, *Biomass, Biorefineries and Bioeconomy*, in: M. Samer (Ed.), IntechOpen, Cairo, 2022.
- [20] S. Grace Karp, E. Bittencourt Sydney, A. Lorenci Woiciechowski, L.A. Junior Letti, J.C. de Carvalho, L.A. Zevallos Torres, G. Sprotte Kumlehn, E. de Souza Candeco, C.R. Soccol, *Lignocellulosic Biorefinery for Value-Added Products: The Emerging Bioeconomy*, in: A. Pandey, R. Dayal Tyagi, S. Varjani (Eds.), *Circular Bioeconomy: Current Developments and Future Outlook*, Elsevier, 2021: pp. 291–321. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2019-0-04356-7>.
- [21] N. Toscano Miranda, I. Lopes Motta, R. Maciel Filho, M.R. Wolf Maciel, *Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 149 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>.
- [22] J.E. Carrasco, *Introducción a la Biomasa como Recurso Energético*, (2008) 1–35.
- [23] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass*, *Bioresource Technology*. 83 (2002) 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- [24] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*, *Fuel*. 86 (2007) 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [25] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Lignin structure, properties, and applications*, *Advances in Polymer Science*. 232 (2010) 1–63. https://doi.org/10.1007/12_2009_12.
- [26] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *Lignin biosynthesis and structure*, *Plant Physiology*. 153 (2010) 895–905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>.
- [27] M. Chávez-Sifontes, M.E. Domine, *Lignin, Structure and Applications: Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest*, *Avances En Ciencias e Ingeniería*. 4 (2013) 15–46.
- [28] N.S. Mat Aron, K.S. Khoo, K.W. Chew, P.L. Show, W.H. Chen, T.H.P. Nguyen, *Sustainability of the four generations of biofuels – A review*, *International Journal of Energy Research*. 44 (2020) 9266–9282. <https://doi.org/10.1002/er.5557>.
- [29] P.K. Sarangi, S. Nanda, P. Mohanty, *Recent advancements in biofuels and bioenergy utilization*, Springer Singapore, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1307-3>.
- [30] F. Saladini, N. Patrizi, F.M. Pulselli, N. Marchettini, S. Bastianoni, *Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 66 (2016) 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.073>.
- [31] S.N. Naik, V. V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, *Production of first and second generation*

- biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (2010) 578–597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>.
- [32] H. Chowdhury, B. Loganathan, Third-generation biofuels from microalgae: a review, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 20 (2019) 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.09.003>.
- [33] H. Zabed, G. Faruq, J.N. Sahu, M.S. Azirun, R. Hashim, A. Nasrulhaq Boyce, Bioethanol production from fermentable sugar juice, *The Scientific World Journal*. 2014 (2014) 957102. <https://doi.org/10.1155/2014/957102>.
- [34] J. Carlos Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy and Environmental Science*. 4 (2011) 83–99. <https://doi.org/10.1039/c0ee00436g>.
- [35] J. Korhonen, A. Honkasalo, J. Seppälä, Circular Economy: The Concept and its Limitations, *Ecological Economics*. 143 (2018) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>.
- [36] M. Verma, S. Godbout, S.K. Brar, O. Solomatnikova, S.P. Lemay, J.P. Larouche, Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies, *International Journal of Chemical Engineering*. 2012 (2012) 542426. <https://doi.org/10.1155/2012/542426>.
- [37] J.E. Carrasco, *Combustión Directa De La Biomasa*, 2008.
- [38] L. Cao, I.K.M. Yu, X. Xiong, D.C.W. Tsang, S. Zhang, J.H. Clark, C. Hu, Y.H. Ng, J. Shang, Y.S. Ok, Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects, *Environmental Research*. 186 (2020) 109547. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109547>.
- [39] D. Catalán-Martínez, M.E. Domine, J.M. Serra, Liquid fuels from biomass: An energy self-sustained process integrating H₂ recovery and liquid refining, *Fuel*. 212 (2018) 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.014>.
- [40] B. Zhang, M. Von Keitz, K. Valentas, Thermal effects on hydrothermal biomass liquefaction, *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 147 (2008) 143–150. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8131-5>.
- [41] S. Brand, R.F. Susanti, S.K. Kim, H. shik Lee, J. Kim, B.I. Sang, Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters, *Energy*. 59 (2013) 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.049>.
- [42] P.H. Steele, F. Yu, S. Gajjela, Past , Present, and Future Production of Bio-oil, in: *Woody Biomass Utilization : 2009 Conference Proceedings*, 2009: pp. 17–22.

- [43] S. Pecate, S.A. Kessas, M. Morin, M. Hemati, Beech wood gasification in a dense and fast internally circulating fluidized bed, *Fuel*. 236 (2019) 554–573. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.025>.
- [44] S.H. Russell, J.L. Turrion-Gomez, W. Meredith, P. Langston, C.E. Snape, Increased charcoal yield and production of lighter oils from the slow pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 124 (2017) 536–541. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.028>.
- [45] T.M.H. Dabros, M.Z. Stummann, M. Høj, P.A. Jensen, J.D. Grunwaldt, J. Gabrielsen, P.M. Mortensen, A.D. Jensen, Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*. 68 (2018) 268–309. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002>.
- [46] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12 (2008) 504–517. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>.
- [47] T.G. Nam, R. Sangaiah, A. Gold, G.D. Lacks, L.A. Nylander-French, J.E. French, Synthesis of Fmoc-protected S-arylcysteines and modified keratin sequence peptides as specific epitopes as immunogens, *Polycyclic Aromatic Compounds*. 22 (2002) 239–248. <https://doi.org/10.1080/10406630290026885>.
- [48] J. Dilcio Rocha, C.A. Luengo, C.E. Snape, The scope for generating bio-oils with relatively low oxygen contents via hydrolysis, *Organic Geochemistry*. 30 (1999) 1527–1534. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00124-2).
- [49] R. Xu, L. Ferrante, C. Briens, F. Berruti, Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91 (2011) 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.03.001>.
- [50] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, Y. Rogaume, A. Zoulalian, Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 1726–1734. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.075>.
- [51] M.N. Uddin, K. Techato, J. Taweekun, M.M. Rahman, M.G. Rasul, T.M.I. Mahlia, S.M. Ashrafur, An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies, *Energies*. 11 (2018) 3115. <https://doi.org/10.3390/en11113115>.
- [52] A. Demirbaş, G. Arin, An overview of biomass pyrolysis, *Energy Sources*. 24 (2002) 471–482. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>.
- [53] T. Bridgwater, Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I, *Johnson Matthey Technology Review*. 62 (2018) 118–130. <https://doi.org/10.1595/205651318X696693>.

-
- [54] X. Hu, M. Gholizadeh, Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage, *Journal of Energy Chemistry*. 39 (2019) 109–143. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>.
- [55] A. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*. 38 (2012) 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- [56] J.A. Garcia-Nunez, M. Raul Pelaez-Samaniego, M. Estrella García-Pérez, I. Fonts, J. Abrego, R.J.M.M. Westerhof, M.E. Garcia-Perez, M.R. Pelaez-Samaniego, M.E. Garcia-Perez, I. Fonts, J. Abrego, R.J.M.M. Westerhof, M.E. Garcia-Perez, Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 5751–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>.
- [57] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, M. Amutio, G. Lopez, M. Olazar, Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis, *Fuel Processing Technology*. 137 (2015) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.011>.
- [58] M. Amutio, G. Lopez, M. Artetxe, G. Elordi, M. Olazar, J. Bilbao, Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Resources, Conservation and Recycling*. 59 (2012) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.002>.
- [59] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, C.U.P.P.H.S. D. Mohan, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*. 20 (2006) 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- [60] F. Campuzano, R.C. Brown, J.D. Martínez, Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 102 (2019) 372–409. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>.
- [61] A. Oasmaa, S. Czernik, Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - state of the art for the end users, *Energy and Fuels*. 13 (1999) 914–921. <https://doi.org/10.1021/ef980272b>.
- [62] C. Liu, H. Wang, A.M. Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chemical Society Reviews*. 43 (2014) 7594–7623. <https://doi.org/10.1039/c3cs60414d>.
- [63] J. Feroso, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. 6 (2017) e245. <https://doi.org/10.1002/wene.245>.
- [64] A. Oasmaa, E. Kuoppala, J.F. Selin, S. Gust, Y. Solantausta, Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition, *Energy and Fuels*. 18 (2004) 1578–1583. <https://doi.org/10.1021/ef040038n>.
- [65] J. Xiaoxiang, N. Ellis, Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: Mixture production, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/ef9010669>.
-

- [66] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 4406–4414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>.
- [67] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review, *Catalysis Today*. 171 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>.
- [68] Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technology*. 124 (2012) 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>.
- [69] A.H. Zacher, M. V. Olarte, D.M. Santosa, D.C. Elliott, S.B. Jones, A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research, *Green Chemistry*. 16 (2014) 491–515. <https://doi.org/10.1039/c3gc41382a>.
- [70] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 48 (2009) 10324–10334. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie9006003>.
- [71] F.E. Massoth, P. Politzer, M.C. Concha, J.S. Murray, J. Jakowski, J. Simons, Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties, *Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 14283–14291. <https://doi.org/10.1021/jp057332g>.
- [72] S. Gutiérrez-Rubio, A. Berenguer, J. Přeč, M. Opanasenko, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J. Čejka, D.P. Serrano, J.M. Coronado, I. Moreno, Guaiacol hydrodeoxygenation over Ni₂P supported on 2D-zeolites, *Catalysis Today*. 345 (2020) 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.015>.
- [73] P. Bui, J.A. Cecilia, S.T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez López, Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound, *Journal of Catalysis*. 294 (2012) 184–198. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.021>.
- [74] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
- [75] K. Wang, P.A. Johnston, R.C. Brown, Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system, *Bioresource Technology*. 173 (2015) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.097>.
- [76] C. Hu, R. Xiao, H. Zhang, Ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass over HZSM-5 in a two-stage fluidized-bed/fixed-bed combination reactor, *Bioresource Technology*. 243 (2017)

- 1133–1140. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.011>.
- [77] G. Luo, F.L.P. Resende, In-situ and ex-situ upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees, *Fuel*. 166 (2016) 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.126>.
- [78] A. Lago, H. Hernando, J.M. Moreno, D.P. Serrano, J. Feroso, Valorisation of a lignin-rich residue via catalytic pyrolysis over ZrO₂/ZSM-5 technical catalyst, *Fuel Processing Technology*. 215 (2021) 106746. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106746>.
- [79] X. Chen, Q. Che, S. Li, Z. Liu, H. Yang, Y. Chen, X. Wang, J. Shao, H. Chen, Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield, *Fuel Processing Technology*. 196 (2019) 106180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>.
- [80] Nishu, R. Liu, M.M. Rahman, M. Sarker, M. Chai, C. Li, J. Cai, A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure, *Fuel Processing Technology*. 199 (2020) 106301. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106301>.
- [81] A. Sharma, V. Pareek, D. Zhang, Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 50 (2015) 1081–1096. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>.
- [82] D.P. Serrano, J.A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, P. Pizarro, Progress in the design of zeolite catalysts for biomass conversion into biofuels and bio-based chemicals, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 60 (2018) 1–70. <https://doi.org/10.1080/01614940.2017.1389109>.
- [83] J. Liang, G. Shan, Y. Sun, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 139 (2021) 110707. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>.
- [84] P.S. Marathe, S.R.G. Oudenhoven, P.W. Heerspink, S.R.A. Kersten, R.J.M. Westerhof, Fast pyrolysis of cellulose in vacuum: The effect of potassium salts on the primary reactions, *Chemical Engineering Journal*. 329 (2017) 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.134>.
- [85] Z.-B. Zhang, Q. Lu, X.-N. Ye, L.-P. Xiao, C.-Q. Dong, Y.-Q. Liu, Selective Production of Phenolic-rich Bio-oil from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Comparison of K₃PO₄, K₂HPO₄, and KH₂PO₄, *BioResources*. 9 (2014) 4050–4062.
- [86] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi, In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 8261–8267. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.032>.
- [87] L. Zhou, H. Yang, H. Wu, M. Wang, D. Cheng, Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing

- with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior, *Fuel Processing Technology*. 106 (2013) 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.003>.
- [88] Q. Bu, H. Lei, L. Wang, Y. Wei, L. Zhu, Y. Liu, J. Liang, J. Tang, Renewable phenols production by catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir sawdust pellets with activated carbon catalysts, *Bioresource Technology*. 142 (2013) 546–552. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.073>.
- [89] S. Ren, H. Lei, L. Wang, Q. Bu, S. Chen, J. Wu, Hydrocarbons and hydrogen-rich syngas production by biomass catalytic pyrolysis and bio-oil upgrading over biochar catalysts, *RSC Advances*. 4 (2014) 10731–10737. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C4RA00122B>.
- [90] T.K. Dada, M. Sheehan, S. Murugavelh, E. Antunes, A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass, *Biomass Conversion and Biorefinery*. (2021) 70981. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01391-3>.
- [91] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, *Fuel*. 85 (2006) 2202–2212. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.021>.
- [92] K.S. Triantafyllidis, E.F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, A.A. Lappas, H. Wang, T.J. Pinnavaia, Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis, *Microporous and Mesoporous Materials*. 99 (2007) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.019>.
- [93] K. Soongpravit, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, Catalytic fast pyrolysis of *Millettia* (*Pongamia*) pinnata waste using zeolite Y, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 124 (2017) 696–703. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.002>.
- [94] M. Yang, J. Shao, H. Yang, K. Zeng, Z. Wu, Y. Chen, X. Bai, H. Chen, Enhancing the production of light olefins and aromatics from catalytic fast pyrolysis of cellulose in a dual-catalyst fixed bed reactor, *Bioresource Technology*. 273 (2019) 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.005>.
- [95] S. Stefanidis, K. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, J.M. Triguero, M.T. Navarro, A. Chica, F. Rey, Mesopore-modified mordenites as catalysts for catalytic pyrolysis of biomass and cracking of vacuum gasoil processes, *Green Chemistry*. 15 (2013) 1647–1658. <https://doi.org/10.1039/c3gc40161h>.
- [96] H. Hernando, S. Jiménez-Sánchez, J. Feroso, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels, *Catalysis Science and Technology*. 6 (2016) 2829–2843. <https://doi.org/10.1039/c6cy00522e>.
- [97] Y. Shi, E. Xing, K. Wu, J. Wang, M. Yang, Y. Wu, Recent progress on upgrading of bio-oil

- to hydrocarbons over metal/zeolite bifunctional catalysts, *Catalysis Science and Technology*. 7 (2017) 2385–2415. <https://doi.org/10.1039/c7cy00574a>.
- [98] C. Engtrakul, C. Mukarakate, A.K. Starace, K.A. Magrini, A.K. Rogers, M.M. Yung, Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors, *Catalysis Today*. 269 (2016) 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>.
- [99] S.H. Jin, H.W. Lee, C. Ryu, J.K. Jeon, Y.K. Park, Catalytic fast pyrolysis of Geodae-Uksae 1 over zeolites, *Energy*. 81 (2015) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.059>.
- [100] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks, *Advanced Materials*. 29 (2017) 1701139. <https://doi.org/10.1002/adma.201701139>.
- [101] A. Eschenbacher, P. Fennell, A.D. Jensen, A Review of Recent Research on Catalytic Biomass Pyrolysis and Low-Pressure Hydrolysis, *Energy and Fuels*. 35 (2021) 18333–18369. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02793>.
- [102] O. Norouzi, S. Taghavi, P. Arku, S. Jafarian, M. Signoreto, A. Dutta, What is the best catalyst for biomass pyrolysis?, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 158 (2021) 105280. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105280>.
- [103] G. Yildiz, T. Lathouwers, H.E. Toraman, K.M. Van Geem, G.B. Marin, F. Ronsse, R. Van Duren, S.R.A. Kersten, W. Prins, Catalytic fast pyrolysis of pine wood: Effect of successive catalyst regeneration, *Energy and Fuels*. 28 (2014) 4560–4572. <https://doi.org/10.1021/ef500636c>.
- [104] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Van Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 57 (2016) 1596–1610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202>.
- [105] J.F. Haw, Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 4 (2002) 5431–5441. <https://doi.org/10.1039/b206483a>.
- [106] B. Puértolas, A. Veses, M.S. Callén, S. Mitchell, T. García, J. Pérez-Ramírez, Porosity-Acidity Interplay in Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Pyrolysis Oil Valorization to Aromatics, *ChemSusChem*. 8 (2015) 3283–3293. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500685>.
- [107] H. Hernando, A.M. Hernández-Giménez, S. Gutiérrez-Rubio, T. Fakin, A. Horvat, R.M. Danisi, P. Pizarro, J. Feroso, E. Heracleous, P.C.A. Bruijninx, A.A. Lappas, B.M. Weckhuysen, D.P. Serrano, Scaling-Up of Bio-Oil Upgrading during Biomass Pyrolysis over ZrO₂ZSM-5-Attapulgite, *ChemSusChem*. 12 (2019) 2428–2438. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900534>.
- [108] J. Přeck, P. Pizarro, D.P. Serrano, J. Cejka, From 3D to 2D zeolite catalytic materials, *Chemical Society Reviews*. 47 (2018) 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/c8cs00370j>.

- [109] S. Zhong, B. Zhang, C. Liu, A. Shujaa aldeen, S. Mwenya, H. Zhang, A minireview on catalytic fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil upgrading via enhancing monocyclic aromatics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 164 (2022) 105544. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105544>.
- [110] Q. Che, M. Yang, X. Wang, Q. Yang, L. Rose Williams, H. Yang, J. Zou, K. Zeng, Y. Zhu, Y. Chen, H. Chen, Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis, *Bioresource Technology*. 278 (2019) 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.081>.
- [111] O. Jan, R. Marchand, L.C.A. Anjos, G.V.S. Seufitelli, E. Nikolla, F.L.P. Resende, Hydrolysis of lignin using Pd/HZSM-5, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 1793–1800. <https://doi.org/10.1021/ef502779s>.
- [112] H. Hernando, A.M. Hernández-Giménez, C. Ochoa-Hernández, P.C.A. Bruijninx, K. Houben, M. Baldus, P. Pizarro, J.M. Coronado, J. Feroso, J. Čejka, B.M. Weckhuysen, D.P. Serrano, Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose, *Green Chemistry*. 20 (2018) 3499–3511. <https://doi.org/10.1039/c8gc01722k>.
- [113] P.A. Lazaridis, A.P. Fotopoulos, S.A. Karakoulia, K.S. Triantafyllidis, Catalytic fast pyrolysis of kraft lignin with conventional, mesoporous and nanosized ZSM-5 zeolite for the production of alkyl-phenols and aromatics, *Frontiers in Chemistry*. 6 (2018) 295. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00295>.
- [114] D.P. Serrano, T.J. Pinnavaia, J. Aguado, J.M. Escola, A. Peral, L. Villalba, Hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type, *Catalysis Today*. 227 (2014) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.052>.
- [115] H. Hernando, I. Moreno, J. Feroso, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J.M. Coronado, J. Čejka, D.P. Serrano, Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides, *Biomass Conversion and Biorefinery*. 7 (2017) 289–304. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0266-6>.
- [116] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 3950–3960. <https://doi.org/10.1021/ef200712h>.
- [117] B. Xu, A. Li, Effect of high-pressure on pine sawdust pyrolysis: Products distribution and characteristics, *AIP Conference Proceedings*. 1864 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4992933>.
- [118] F. Ateş, N. Miskolczi, B. Saricaoğlu, Pressurized pyrolysis of dried distillers grains with

- solubles and canola seed press cake in a fixed-bed reactor, *Bioresource Technology*. 177 (2015) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.163>.
- [119] L. Ke, Y. Wang, Q. Wu, N. Zhou, L. Dai, X. Tian, W. Huang, Y. Peng, J. Xu, R. Zou, Y. Liu, R. Ruan, Pressurized ex-situ catalytic co-pyrolysis of polyethylene and lignin: Efficient BTEX production and process mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*. 431 (2022) 134122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134122>.
- [120] V.K. Venkatakrishnan, J.C. Degenstein, A.D. Smeltz, W.N. Delgass, R. Agrawal, F.H. Ribeiro, High-pressure fast-pyrolysis, fast-hydroxylation and catalytic hydrodeoxygenation of cellulose: Production of liquid fuel from biomass, *Green Chemistry*. 16 (2014) 792–802. <https://doi.org/10.1039/c3gc41558a>.
- [121] F.L.P. Resende, Recent advances on fast hydroxylation of biomass, *Catalysis Today*. 269 (2016) 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.004>.
- [122] C.P. Nicolaides, M. Wapiennik, K.I.G. Weiss, H. Van Den Akker, B. Van Zalk, P. Wielaard, Alkali metal cation exchange of HZSM-5 and the catalytic properties of the alkalized zeolites, *Applied Catalysis*. 68 (1991) 31–39. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84091-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84091-9).
- [123] A.A. Bunaciu, E.G. Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 45 (2015) 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [124] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*. 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [125] A. Mohammed, A. Abdullah, Scanning Electron Microscopy (SEM): A review, in: *International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX, 2018*: pp. 77–85.
- [126] C.A.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*. 141 (1993) 347–354. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1993.1145>.
- [127] R. Liu, D. Leshchev, E. Stavitski, M. Juneau, J.N. Agwara, M.D. Porosoff, Selective hydrogenation of CO₂ and CO over potassium promoted Co/ZSM-5, *Applied Catalysis B: Environmental*. 284 (2021) 119787. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119787>.
- [128] S.A. Channiwala, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*. 81 (2002) 1051–1063. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4).
- [129] S.J. Kim, S.H. Jung, J.S. Kim, Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 9294–9300.

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.110>.
- [130] A. Demirbas, Effect of temperature on pyrolysis products from biomass, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 29 (2007) 329–336. <https://doi.org/10.1080/009083190965794>.
- [131] M. Garcia-Perez, X.S. Wang, J. Shen, M.J. Rhodes, F. Tian, W.J. Lee, H. Wu, C.Z. Li, Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 47 (2008) 1846–1854. <https://doi.org/10.1021/ie071497p>.
- [132] J.F. Saldarriaga, R. Aguado, A. Pablos, M. Amutio, M. Olazar, J. Bilbao, Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA), *Fuel*. 140 (2015) 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.024>.
- [133] J. Feroso, H. Hernando, S. Jiménez-Sánchez, A.A. Lappas, E. Heracleous, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, Bio-oil production by lignocellulose fast-pyrolysis: Isolating and comparing the effects of indigenous versus external catalysts, *Fuel Processing Technology*. 167 (2017) 563–574. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.009>.
- [134] S.D. Stefanidis, E. Heracleous, D.T. Patiaka, K.G. Kalogiannis, C.M. Michailof, A.A. Lappas, Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass, *Biomass and Bioenergy*. 83 (2015) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.004>.
- [135] H. Tan, S.R. Wang, Experimental study of the effect of acid-wash pretreatment on biomass pyrolysis, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 37 (2009) 668–672. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(10\)60014-x](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60014-x).
- [136] S. V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*. 89 (2010) 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- [137] L. Basile, A. Tugnoli, C. Stramigioli, V. Cozzani, Thermal effects during biomass pyrolysis, *Thermochimica Acta*. 636 (2016) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.05.002>.
- [138] L. Basile, A. Tugnoli, V. Cozzani, The role of pressure in the heat of pyrolysis of a lignocellulosic biomass, *Chemical Engineering Transactions*. 43 (2015) 451–456. <https://doi.org/10.3303/CET1543076>.
- [139] L. Basile, A. Tugnoli, C. Stramigioli, V. Cozzani, Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis, *Fuel*. 137 (2014) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.071>.
- [140] Y. Qian, J. Zhang, J. Wang, Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation, *Bioresource Technology*. 174 (2014) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.012>.
- [141] Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, A. Li, Pressurized pyrolysis of sewage sludge: Process

- performance and products characterization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 139 (2019) 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.007>.
- [142] T. Sarchami, N. Batta, F. Berruti, Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 15 (2021) 1912–1937. <https://doi.org/10.1002/bbb.2273>.
- [143] S.J. Oh, G.G. Choi, J.S. Kim, Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 124 (2017) 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.032>.
- [144] M. Bertero, H.A. Gorostegui, C.J. Orrabalís, C.A. Guzmán, E.L. Calandri, U. Sedran, Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses, *Fuel*. 116 (2014) 409–414. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.027>.
- [145] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Z. Luo, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91 (2011) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>.
- [146] J. Xu, Y. Liao, Y. Lin, X. Ma, Z. Yu, Study on catalytic pyrolysis of eucalyptus to produce aromatic hydrocarbons by Zn-Fe co-modified HZSM-5 catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 139 (2019) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.014>.
- [147] B. Zhang, Z. Zhong, M. Min, K. Ding, Q. Xie, R. Ruan, Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics: Analytical Py-GC/MS study, *Bioresource Technology*. 189 (2015) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.092>.
- [148] R.H. Venderbosch, A critical view on catalytic pyrolysis of biomass, *ChemSusChem*. 8 (2015) 1306–1316. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500115>.
- [149] P. Sudarsanam, R. Zhong, S. Van Den Bosch, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, B.F. Sels, Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation, *Chemical Society Reviews*. 47 (2018) 8349–8402. <https://doi.org/10.1039/c8cs00410b>.
- [150] R. Liu, M. Sarker, M.M. Rahman, C. Li, M. Chai, Nishu, R. Cotillon, N.R. Scott, Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review, *Progress in Energy and Combustion Science*. 80 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100852>.
- [151] T.R. Carlson, T.P. Vispute, G.W. Huber, Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds., *ChemSusChem*. 1 (2008) 397–400. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800018>.
- [152] M.M. Rahman, R. Liu, J. Cai, Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review, *Fuel Processing Technology*. 180 (2018) 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>.

- [153] A.A. Kumar, A.A. Kumar, J. Kumar, T. Bhaskar, Catalytic pyrolysis of soda lignin over zeolites using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, *Bioresource Technology*. 291 (2019) 121822. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121822>.
- [154] D.J. Mihalcik, C.A. Mullen, A.A. Boateng, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92 (2011) 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.06.001>.
- [155] Y.M. Kim, B.S. Kim, K.S. Chea, T.S. Jo, S. Kim, Y.K. Park, Ex-situ catalytic pyrolysis of Korean native Oak tree over microporous zeolites, *Applied Chemistry for Engineering*. 27 (2016) 407–414. <https://doi.org/10.14478/ace.2016.1051>.
- [156] A.J. Foster, J. Jae, Y.T. Cheng, G.W. Huber, R.F. Lobo, Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5, *Applied Catalysis A: General*. 423–424 (2012) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.030>.
- [157] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, X. Xie, Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 121 (2016) 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.015>.
- [158] A.M. Hernández-Giménez, E. Heracleous, E. Pachatouridou, A. Horvat, H. Hernando, D.P. Serrano, A.A. Lappas, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Effect of Mesoporosity, Acidity and Crystal Size of Zeolite ZSM-5 on Catalytic Performance during the Ex-situ Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass, *ChemCatChem*. 13 (2021) 1207–1219. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001778>.
- [159] P.S. Rezaei, H. Shafaghat, W.M.A.W. Daud, Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review, *Applied Catalysis A: General*. 469 (2014) 490–511. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>.
- [160] A. Veses, B. Puértolas, J.M. López, M.S. Callén, B. Solsona, T. García, Promoting Deoxygenation of Bio-Oil by Metal-Loaded Hierarchical ZSM-5 Zeolites, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 4 (2016) 1653–1660. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01606>.
- [161] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *Journal of Catalysis*. 279 (2011) 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>.
- [162] H. Zhang, R. Xiao, B. Jin, G. Xiao, R. Chen, Biomass catalytic pyrolysis to produce olefins and aromatics with a physically mixed catalyst, *Bioresource Technology*. 140 (2013) 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.094>.
- [163] O.H. Werner, P.G. Rodewald, P.B. Weisz, United States Patent (19), 1981.

-
- [164] N.Y. Chen, T.F. Degnan Jr., L.R. Koenig, Liquid fuel from carbohydrates, *Chemtech*. (1986) 506–511.
- [165] F. Ronsse, X. Bai, W. Prins, R.C. Brown, Secondary reactions of levoglucosan and char in the fast pyrolysis of cellulose, *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 31 (2012) 256–260. <https://doi.org/10.1002/ep.11633>.
- [166] Q. Che, W. Yi, Y. Liu, X. Wang, H. Yang, H. Chen, Effect of Mesopores in ZSM-5 on the Catalytic Conversion of Acetic Acid, Furfural, and Guaiacol, *Energy and Fuels*. 35 (2021) 6022–6029. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04415>.
- [167] H.J. Park, H.S. Heo, J.K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K.E. Jeong, Y.K. Park, Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*. 95 (2010) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.015>.
- [168] A.E. Settle, L. Berstis, N.A. Rorrer, Y. Roman-Leshkóv, G.T. Beckham, R.M. Richards, D.R. Vardon, Heterogeneous Diels-Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds, *Royal Society of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7gc00992e>.
- [169] X. Huang, J. Ren, J.Y. Ran, C.L. Qin, Z.Q. Yang, J.P. Cao, Recent advances in pyrolysis of cellulose to value-added chemicals, *Fuel Processing Technology*. 229 (2022) 107175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107175>.
- [170] K. Dussan, S. Dooley, R. Monaghan, Integrating compositional features in model compounds for a kinetic mechanism of hemicellulose pyrolysis, *Chemical Engineering Journal*. 328 (2017) 943–961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.089>.
- [171] Y.T. Cheng, G.W. Huber, Production of targeted aromatics by using Diels-Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5, *Green Chemistry*. 14 (2012) 3114–3125. <https://doi.org/10.1039/c2gc35767d>.
- [172] W. Wang, Y. Shi, Y. Cui, X. Li, Catalytic fast pyrolysis of cellulose for increasing contents of furans and aromatics in biofuel production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 131 (2018) 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.004>.
- [173] A.A. Lappas, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, K.S. Triantafyllidis, S.D. Stefanidis, Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. 1 (2012) 285–297. <https://doi.org/10.1002/wene.16>.
- [174] L. Florentino-Madiedo, E. Díaz-Faes, R. García, C. Barriocanal, Influence of binder type on greenhouse gases and PAHs from the pyrolysis of biomass briquettes, *Fuel Processing Technology*. 171 (2018) 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.029>.
- [175] J. Aguado, J.L. Sotelo, D.P. Serrano, J.A. Calles, J.M. Escola, Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃, *Energy and Fuels*. 11 (1997) 1225–1230. <https://doi.org/10.1021/ef970055v>.
-

- [176] C. Jiang, J. Reyes, L.R. Snowdon, M. Milovic, R. Robinson, S. Zhang, D. Armstrong, D. Lavoie, Cyclopentanones and 2-cyclopenten-1-ones as major products of hydrous pyrolysis of immature organic-rich shales, *Organic Geochemistry*. 122 (2018) 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.05.016>.
- [177] T.R. Carlson, Y.T. Cheng, J. Jae, G.W. Huber, Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust, *Energy and Environmental Science*. 4 (2011) 145–161. <https://doi.org/10.1039/c0ee00341g>.
- [178] J. McGlone, P. Priece, L. Da Vià, L. Majdal, J.A. Lopez-Sanchez, Desilicated ZSM-5 zeolites for the production of renewable p-xylene via diels–alder cycloaddition of dimethylfuran and ethylene, *Catalysts*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8060253>.
- [179] A. Ōu, H. Ma, H. Zhang, D. Fang, Effect of boron on ZSM-5 catalyst for methanol to propylene conversion, *Polish Journal of Chemical Technology*. 15 (2013) 95–101. <https://doi.org/10.2478/pjct-2013-0075>.
- [180] X. Zhang, L. Sun, L. Chen, X. Xie, B. Zhao, H. Si, G. Meng, Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108 (2014) 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.020>.
- [181] J. Feroso, H. Hernando, P. Jana, I. Moreno, J. Přeck, C. Ochoa-Hernández, P. Pizarro, J.M. Coronado, J. Čejka, D.P. Serrano, Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips, *Catalysis Today*. 277 (2016) 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.009>.
- [182] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, X. Xie, Effects of Fe contents on fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 119 (2016) 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.008>.
- [183] L.M. López-Renau, L. García-Pina, H. Hernando, G. Gómez-Pozuelo, J.A. Botas, D.P. Serrano, Enhanced bio-oil upgrading in biomass catalytic pyrolysis using KH-ZSM-5 zeolite with acid-base properties, *Biomass Conversion and Biorefinery*. 11 (2021) 2311–2323. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00455-9>.
- [184] C.A. Mullen, P.C. Tarves, A.A. Boateng, Role of Potassium Exchange in Catalytic Pyrolysis of Biomass over ZSM-5: Formation of Alkyl Phenols and Furans, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 5 (2017) 2154–2162. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02262>.
- [185] J.E. Alfonso, M. Cardenas, J.F. Marco, Influence of fabrication parameters on crystallization, microstructure, surface composition, and optical behavior of MgO thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 26 (2013) 2463–2466. <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1460-1>.

- [186] Y. Lin, C. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 5686–5695. <https://doi.org/10.1021/ef1009605>.
- [187] Y. Zheng, L. Tao, Y. Huang, C. Liu, Z. Wang, Z. Zheng, Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO/HZSM-5 dual-catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 140 (2019) 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.014>.
- [188] J.S. Espindola, C.J. Gilbert, O.W. Perez-Lopez, J.O. Trierweiler, G.W. Huber, Conversion of furan over gallium and zinc promoted ZSM-5: The effect of metal and acid sites, *Fuel Processing Technology*. 201 (2020) 106319. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106319>.
- [189] J. Li, X. Li, D. Hua, X. Lu, Y. Wang, Optimizing the aromatic product distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass using hydrothermally synthesized Ga-MFI zeolites, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9100854>.
- [190] J. Li, Y. Yu, X. Li, W. Wang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, Y.W. Jian Li, Yanqing Yu, Xiangyu Li, Wei Wang, Gang Yu, Shubo Deng, Jun Huang, Bin Wang, Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*. 172–173 (2015) 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.015>.
- [191] H. Luo, T. Prasomsri, Y. Román-Leshkov, Al-MFI Nanosheets as Highly Active and Stable Catalysts for the Conversion of Propanal to Hydrocarbons, *Topics in Catalysis*. 58 (2015) 529–536. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0394-9>.
- [192] J.J.C. Kim, S.W. Han, J.J.C. Kim, R. Ryoo, Supporting Nickel to Replace Platinum on Zeolite Nanosponges for Catalytic Hydroisomerization of n -Dodecane, *ACS Catalysis*. 8 (2018) 10545–10554. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03301>.
- [193] K.T. Leth, A.K. Rovik, M.S. Holm, M. Brorson, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, C.H. Christensen, Synthesis and characterization of conventional and mesoporous Ga-MFI for ethane dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*. 348 (2008) 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.003>.
- [194] C. Jo, K. Cho, J. Kim, R. Ryoo, MFI zeolite nanosponges possessing uniform mesopores generated by bulk crystal seeding in the hierarchical surfactant-directed synthesis, *Chemical Communications*. 50 (2014) 4175–4177. <https://doi.org/10.1039/c4cc01070a>.
- [195] Y.-T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G.W. Huber, J.J.J.S.P.W.F.P.G.W.H. Yu-Ting Cheng, Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts, *Angewandte Chemie*. 124 (2012) 1416–1419. <https://doi.org/10.1002/ange.201107390>.

- [196] H.S. Heo, S.G. Kim, K.E. Jeong, J.K. Jeon, S.H. Park, J.M. Kim, S.S. Kim, Y.K. Park, Catalytic upgrading of oil fractions separated from food waste leachate, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 3952–3957. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.099>.
- [197] N. Rane, M. Kersbulck, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, Cracking of n-heptane over Brønsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*. 110 (2008) 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.014>.
- [198] C.A. Mullen, P.C. Tarves, L.M. Raymundo, E.L. Schultz, A.A. Boateng, J.O. Trierweiler, Fluidized Bed Catalytic Pyrolysis of Eucalyptus over HZSM-5: Effect of Acid Density and Gallium Modification on Catalyst Deactivation, Energy and Fuels. 32 (2018) 1771–1778. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02786>.
- [199] Z. Fu, Q. Shen, C. Yao, R. Li, Y. Wu, Catalytic Pyrolysis of Guaiacol over Ni/La-Modified Hierarchical HZSM-5, *ChemistrySelect*. 5 (2020) 3011–3017. <https://doi.org/10.1002/slct.201904530>.
- [200] M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka, The effects of combining guaiacol and syringol on their pyrolysis, *Holzforschung*. 66 (2012) 323–330. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.165>.
- [201] H. Cheng, S. Wu, J. Huang, X. Zhang, Direct evidence from in situ FTIR spectroscopy that o-quinonemethide is a key intermediate during the pyrolysis of guaiacol, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 409 (2017) 2531–2537. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0194-0>.
- [202] Z. Luo, K. Lu, Y. Yang, S. Li, G. Li, Catalytic fast pyrolysis of lignin to produce aromatic hydrocarbons: Optimal conditions and reaction mechanism, *RSC Advances*. 9 (2019) 31960–31968. <https://doi.org/10.1039/c9ra02538c>.
- [203] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *ChemSusChem*. 4 (2011) 636–643. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>.
- [204] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, C.M. Michailof, P.A. Pilavachi, A.A. Lappas, A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 105 (2014) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>.
- [205] D.K. Shen, S. Gu, A. V. Bridgwater, Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 87 (2010) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>.
- [206] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin, *Energy and Fuels*. 20 (2006) 388–393. <https://doi.org/10.1021/ef0580117>.

-
- [207] V.B.F. Custodis, P. Hemberger, Z. Ma, J.A. Van Bokhoven, Mechanism of fast pyrolysis of lignin: Studying model compounds, *Journal of Physical Chemistry B*. 118 (2014) 8524–8531. <https://doi.org/10.1021/jp5036579>.
- [208] D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, D.C. Elliott, D. Meier, P. de Wild, Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88 (2010) 53–72. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.009>.
- [209] E. Tabor, M. Bernauer, B. Wichterlová, J. Dedecek, Enhancement of propene oligomerization and aromatization by proximate protons in zeolites; FTIR study of the reaction pathway in ZSM-5, *Catalysis Science and Technology*. 9 (2019) 4262–4275. <https://doi.org/10.1039/c9cy00929a>.
- [210] S. Vaitheeswaran, S.K. Green, P. Dauenhauer, S.M. Auerbach, On the way to biofuels from furan: Discriminating Diels-Alder and ring-opening mechanisms, *ACS Catalysis*. 3 (2013) 2012–2019. <https://doi.org/10.1021/cs4003904>.
- [211] Nishu, C. Li, M. Chai, M.M. Rahman, Y. Li, M. Sarker, R. Liu, Performance of alkali and Ni-modified ZSM-5 during catalytic pyrolysis of extracted hemicellulose from rice straw for the production of aromatic hydrocarbons, *Renewable Energy*. 175 (2021) 936–951. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.005>.
- [212] M. Behrens, J.S. Cross, H. Akasaka, N. Ohtake, A study of guaiacol, cellulose, and Hinoki wood pyrolysis with silica, ZrO₂&TiO₂ and ZSM-5 catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 125 (2017) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.004>.
- [213] Z. Wang, R. Ma, W. Lin, W. Song, Pyrolysis of cellulose under catalysis of SAPO-34, ZSM-5, and Y zeolite via the Py-GC/MS method, *International Journal of Green Energy*. 13 (2016) 853–858. <https://doi.org/10.1080/15435075.2015.1088447>.
- [214] J. Gancedo, L. Faba, S. Ordóñez, Benzofuran as deactivation precursor molecule: Improving the stability of acid zeolites in biomass pyrolysis by co-feeding propylene, *Applied Catalysis A: General*. 611 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117980>.
- [215] Z. Ma, E. Troussard, J.A. Van Bokhoven, Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis, *Applied Catalysis A: General*. 423–424 (2012) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.027>.
- [216] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources, *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 1446–1458. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.022>.
- [217] R.H. Venderbosch, W. Prins, Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 4 (2010) 178–208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>.
-

VIII. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1. Parámetros de operación de los principales tipos de pirólisis.....	28
Tabla II.2. Principales tipos de reactores de pirólisis.....	35
Tabla II.3. Propiedades físicas y químicas del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa y de un crudo típico de petróleo (adaptado de [63]).....	37
Tabla II.4. Breve revisión bibliográfica de los catalizadores empleados en pirólisis catalítica de biomasa.....	42
Tabla IV.1. Catalizadores adquiridos a través de casa comercial y grupo de investigación.....	57
Tabla IV.2. Reactivos empleados en la síntesis y caracterización de catalizadores zeolíticos modificados.....	57
Tabla IV.3. Reactivos empleados en los ensayos de pirólisis y el análisis de productos.....	58
Tabla IV.4. Peso molecular y masa empleada en la impregnación húmeda de óxidos metálicos sobre la zeolita ZSM-5.....	59
Tabla IV.5. Estudio de los procesos y las variables de operación estudiadas en los capítulos de <i>Resultados</i> y <i>Discusión</i> de la presente Tesis Doctoral	69
Tabla IV.6. Compuestos calibrados en GC-MS y sus correspondientes factores de respuesta...	75
Tabla V.1.1. Análisis aproximado, inmediato y valor del PCS de la biomasa de roble y comparación con la literatura.....	85
Tabla V.1.2. Experimentos de pirólisis térmica y condiciones de operación establecidas.....	86
Tabla V.1.3. Análisis aproximado y elemental del char y análisis elemental del bio-oil* obtenido mediante pirólisis térmica a 1 y 10 bar.....	90
Tabla V.1.4. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % en peso) en las principales familias de compuestos presentes en el bio-oil* procedente de los experimentos de pirólisis a 1 y 10 bar.....	95
Tabla V.1.5. Principales ventajas y desventajas del incremento de presión en la pirólisis térmica de biomasa.....	99
Tabla V.2.1. Experimentos de pirólisis catalítica y condiciones de operación establecidas.....	102

Tabla V.2.2. Valores promedio del análisis aproximado y elemental del char obtenido en los ensayos de pirólisis térmica y catalítica a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3.....	102
Tabla V.2.3. Análisis elemental del bio-oil* producido a partir de los ensayos de pirólisis térmica y catalítica a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de zeolita nanocristalina ZSM-5.....	108
Tabla V.2.4. Relación másica de hidrocarburos monoaromáticos (M-AR) y poliaromáticos (P-AR) determinada por GC-MS en las muestras de bio-oil* obtenidas a 1 y 10 bar con una relación C/B de 0,15 y 0,3.....	115
Tabla V.2.5. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % (p/p)) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de los ensayos de pirólisis catalítica a presión con la zeolita ZSM-5.....	118
Tabla V.3.1. Propiedades texturales de la zeolita ZSM-5 soporte e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO.....	124
Tabla V.3.2. Concentración de centros ácidos de Lewis, de Brønsted y de CO ₂ desorbido (expresada en mmol/g) de los catalizadores ZSM-5, ZrO ₂ /ZSM-5, TiO ₂ /ZSM-5 y SnO/ZSM-5.....	126
Tabla V.3.3. Experimentos de pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 con acidez modificada	126
Tabla V.3.4. Análisis elemental y PCS de las muestras de bio-oil obtenidas a partir de la pirólisis catalítica de roble empleando una relación C/B 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO a 1 bar y 10 bar.....	130
Tabla V.3.5. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % (p/p)) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de la pirólisis catalítica a 1 y 10 bar con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO.....	135
Tabla V.4.1. Tabla de propiedades texturales de la zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K.....	142
Tabla V.4.2. Concentración de centros ácidos de Lewis (C _L), de Brønsted (C _B) y de centros básicos de los catalizadores ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5	143
Tabla V.4.3. Experimentos de pirólisis catalítica de biomasa de roble con catalizadores básicos.....	144

Tabla V.4.4. Análisis elemental y PCS de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar mediante la pirólisis catalítica de roble empleando ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5	147
Tabla V.4.5. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % en peso) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de la pirólisis catalítica a 1 y 10 bar con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 impregnada MgO, CaO y K...	152
Tabla V.5.1. Caracterización de los catalizadores zeolíticos de referencia y con estructura de nanoláminas y nanoesponja y presencia de Ga y de Al intrarred, realizada por el Departamento de Química Física y Macromolecular de la "Charles University" (Praga).....	157
Tabla V.5.2. Experimentos de pirólisis catalítica de biomasa de roble con catalizadores tipo MFI con morfologías de nanoláminas y nanoesponja con incorporación de Ga y de Al en la red zeolítica.....	158
Tabla V.5.3. Análisis elemental y PCS de los bio-oils* obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de roble a 10 bar empleando una zeolita ZSM-5 de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados a la red zeolítica.....	161
Tabla V.5.4. Distribución de compuestos mayoritarios y concentraciones (expresadas en % en peso) en las principales familias moleculares presentes en el bio-oil* procedente de la pirólisis catalítica sobre zeolitas tipo MFI sintetizadas en conformación de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados a la red zeolítica.....	167
Tabla V.6.1. Análisis inmediato, elemental y determinación del PCS de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	172
Tabla V.6.2. Experimentos de pirólisis catalítica y condiciones de operación y biopolímeros empleados.....	173
Tabla V.6.3. Análisis aproximado y elemental promedio de las muestras de char obtenidas a 1 y 10 bar en pirólisis catalítica de celulosa, hemicelulosa y lignina a relaciones C/B de 0,15 y 0,3.....	176
Tabla V.6.4. Análisis elemental y PCS de las muestras de bio-oil* obtenidas a partir de la pirólisis catalítica de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	181
Tabla V.6.5. Distribución de compuestos mayoritarios determinados por GC-MS del bio-oil* obtenidos en pirólisis catalítica de celulosa a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3.....	189

Tabla V.6.6. Distribución de compuestos mayoritarios determinados por GC-MS del bio-oil* obtenidos en pirólisis catalítica de hemicelulosa a 1 y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3.....192

Tabla V.6.7. Distribución de compuestos mayoritarios determinados por GC-MS del bio-oil* obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de lignina a 1 y 10 bar y relaciones C/B de catalizador de 0,15 y 0,3.....194

IX. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1. Consumo total de energía (expresada en cuatrillones de BTU) comercializada en los países no pertenecientes a la OCDE, en 1990 – 2040 (adaptada de [6]).....	15
Figura II.2. Estimaciones de las emisiones de CO ₂ pasadas y futuras (expresadas en megatoneladas equivalentes, Mt CO _{2e}) en comparación con los objetivos de reducción de las emisiones [11].....	17
Figura II.3. Datos de la potencia instalada (expresada en MW) de energías renovables en España en 2.021 (adaptado de [12]).....	18
Figura II.4. Clasificación general de los principales tipos de biomasa (adaptado de [17]).....	19
Figura II.5. Principales tipos de biomasa atendiendo a su composición.....	21
Figura II.6. Estructura molecular de la celulosa.....	21
Figura II.7. Estructura molecular de la hemicelulosa.....	22
Figura II.8. Estructura molecular de la lignina [27].....	22
Figura II.9. Principales rutas de transformación de biomasa para la producción de biocarburantes: rutas termoquímicas (flechas rojas), biológicas (flechas verdes) y catalíticas (flechas azules) (adaptada de [34]).....	24
Figura II.10. Principales rutas termoquímicas de conversión de biomasa (adaptado de [36]).....	25
Figura II.11. Diagrama simplificado de los principales productos involucrados en la conversión termoquímica de la biomasa (adaptada de [43]).....	27
Figura II.12. Evolución típica de los rendimientos de pirólisis de biomasa con respecto a la temperatura (adaptado de [53]).....	29
Figura II.13. Principales procedimientos de aporte de calor en un reactor de pirólisis (adaptada de [217]).....	30
Figura II.14. Esquema simplificado de un reactor de lecho fijo con flujo de gas en sentido ascendente (adaptado de [51]).....	30
Figura II.15. Esquema simplificado de un reactor de lecho fluidizado (adaptado de [55]).....	32
Figura II.16. Esquema simplificado de un reactor de lecho eruptivo (adaptado de [56]).....	33
Figura II.17. Esquema simplificado de un reactor de lecho circulante (adaptado de [59]).....	34

Figura II.18. Esquema simplificado de reactor de tornillo (adaptado de [56]).....	34
Figura II.19. Esquema de los principales compuestos oxigenados presentes en el bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa (adaptado de [63]).....	36
Figura II.20. Esquema de las principales técnicas físicas y químicas empleadas en la mejora de las propiedades del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa.....	40
Figura II.21. Esquema de procesos in-situ y ex-situ de pirólisis catalítica (adaptado de [77]).....	41
Figura II.22. Estructura de algunas de las principales zeolitas existentes (adaptado de [100])...	43
Figura II.23. Esquema del fenómeno de desactivación de un catalizador mediante deposición de coque (adaptado de [102]).....	44
Figura II.24. Esquemización de los tipos y fortalezas de la acidez presente en la zeolita ZSM-5 (adaptado de [83]).....	45
Figura IV.1. Esquema básico de un equipo de difracción de rayos X (adaptada de [123]).....	61
Figura IV.2. Difractograma de rayos X de la zeolita nanocristalina ZSM-5.....	61
Figura IV.3. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para la zeolita ZSM-5.....	62
Figura IV.4. Curva empleada para el cálculo de superficie externa mediante el método t-plot....	63
Figura IV.5. Diagrama simplificado de los componentes de un microscopio SEM (adaptado de [125]).....	65
Figura IV.6. Imágenes SEM obtenidas a partir de una zeolita nanocristalina ZSM-5.....	65
Figura IV.7. Espectro de absorción de radiación infrarroja empleando piridina como molécula sonda sobre una muestra de ZSM-5 (42) a 150, 250, 350 y 450 °C.....	67
Figura IV.8. TPD-CO ₂ de MgO/ZSM-5.....	68
Figura IV.9. Esquema de la instalación experimental utilizada en los ensayos de pirólisis.....	70
Figura IV.10. Análisis termogravimétrico del coque obtenido en la pirólisis catalítica de roble a 1 bar con zeolita ZSM-5 (42) y relación C/B de 0,3.....	72
Figura V.1.1. Análisis termogravimétrico de la biomasa de roble.....	84

Figura V.1.2. Rendimientos máxicos globales (A) y de las principales especies presentes en los gases no condensables (B) de la pirólisis térmica de roble a 1 y 10 bar (temperatura de 500 °C en la zona térmica y caudal de N ₂ de 200 Nml/min).....	87
Figura V.1.3. Selectividades de desoxigenación (expresada en % molar) en los experimentos de pirólisis a 1 y 10 bar.....	90
Figura V.1.4. Concentración de familias moleculares (A) y rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) (B) por GC-MS del bio-oil* obtenido a 1 y 10 bar.....	93
Figura V.1.5. Esquema de las principales rutas químicas derivadas de la pirólisis para los polímeros constituyentes de la biomasa lignocelulósica (adaptado de [96]).....	97
Figura V.2.1. Rendimientos de pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre zeolita ZSM-5 a 1 bar (A) y 10 bar (B) y relaciones máxicas C/B de 0,15 y 0,3.....	104
Figura V.2.2. Rendimiento de gases no condensables en pirólisis catalítica de biomasa de roble a 1 bar (A) y 10 bar (B).....	106
Figura V.2.3. Selectividades globales de desoxigenación (expresadas en % molar) de los ensayos de pirólisis a 1 bar (A) y 10 bar (B) y selectividades catalíticas de desoxigenación (C).....	107
Figura V.2.4. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento máxico (expresado en % (p/p)) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0 (○), 0,15 (◇) y 0,3 (□).....	110
Figura V.2.5. Diagrama de Van Krevelen del bio-oil* obtenido a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 y 0,3.....	111
Figura V.2.6. Concentración de familias moleculares (expresada en % (p/p)) detectadas por GC-MS en el bio-oil* obtenido a 1 (A) y 10 bar (B) empleando diferentes relaciones C/B.....	113
Figura V.2.7. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) por GC-MS de los bio-oils* obtenidos a 1 bar (A) y 10 bar (B) en condiciones térmicas y catalíticas con zeolita ZSM-5 a relaciones C/B de 0,15 y 0,3.....	117
Figura V.3.1. Diagrama DRX de la zeolita ZSM-5 y sus correspondientes modificaciones mediante la impregnación de un 10 % (p/p) de ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO	123
Figura V.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K sobre la zeolita ZSM-5 soporte e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO.....	124

Figura V.3.3. Imágenes SEM y EDS de los catalizadores ZSM-5, ZrO ₂ /ZSM-5, TiO ₂ /ZSM-5 y SnO/ZSM-5.....	125
Figura V.3.4. Rendimientos de pirólisis catalítica de biomasa de roble sobre la zeolita ZSM-5 (42) sin modificar e impregnada por ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO a 1 bar (A) y 10 bar (B) y relación C/B de 0,15.....	127
Figura V.3.5. Rendimiento de gases no condensables a partir de la pirólisis catalítica de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 soporte e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO a 1 bar (A) y 10 bar (B).....	129
Figura V.3.6. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento másico (expresado en % (p/p)) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar en la pirólisis de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO.....	131
Figura V.3.7. Concentración de familias moleculares (expresadas en % (p/p)) detectadas por GC-MS en las muestras de bio-oil* producido a 1 bar (A) y 10 bar (B) empleando una relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO.....	132
Figura V.3.8. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color degradado) por GC-MS de los bio-oils* obtenidos a 1 bar (A) y 10 bar (B) a una relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 sin modificar e impregnada con ZrO ₂ , TiO ₂ y SnO.....	134
Figura V.4.1. Diagrama DRX de zeolita ZSM-5 soporte y modificada con MgO, CaO y K	140
Figura V.4.2. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K de la zeolita ZSM-5 soporte y modificada con MgO, CaO y K	141
Figura V.4.3. Imágenes SEM y EDS de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K.....	142
Figura V.4.4. Rendimientos de pirólisis catalítica de biomasa de roble con los catalizadores ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5 a 1 bar (A) y 10 bar (B) y relación C/B de 0,15.....	145
Figura V.4.5. Rendimiento de gases no condensables a partir de la pirólisis catalítica de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K a 1 bar (A) y 10 bar (B).....	146
Figura V.4.6. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento másico (expresado en % en peso) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) de los bio-oils* obtenidos a 1 y 10 bar en la pirólisis de roble con relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K a 1 bar (○) y 10 bar (□).....	148

Figura V.4.7. Concentración de familias moleculares (expresadas en % en peso) detectadas por GC-MS en los bio-oils* obtenidos con una relación C/B de 0,15 de los catalizadores ZSM-5, MgO/ZSM-5, CaO/ZSM-5 y K-ZSM-5 a presiones de 1 bar (A) y 10 bar (B).....	150
Figura V.4.8. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color degradado) de bio-oil* obtenido a 1 bar (A) y 10 bar (B) con una relación C/B de 0,15 de zeolita ZSM-5 de partida e impregnada con MgO, CaO y K.....	152
Figura V.5.1. Rendimientos máxicos globales (A) y de las principales especies presentes en los gases no condensables (B) de la pirólisis catalítica de roble a 10 bar empleando catalizadores MFI con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados en la red zeolítica.....	159
Figura V.5.2. Contenido en oxígeno vs rendimiento máxico (A) y energético (B) del bio-oil* obtenido a partir de catalizadores zeolíticos tipo MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados a la red zeolítica.....	162
Figura V.5.3. Distribución molecular determinada por GC-MS de los bio-oils* obtenidos en pirólisis catalítica de biomasa de roble a 10 bar y una relación C/B de 0,15 de zeolitas tipo MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con Ga y Al incorporados en la red zeolítica.....	163
Figura V.5.4. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) por GC-MS de bio-oil* (expresada en % en peso) empleando zeolitas tipo MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con incorporación estructural de Ga y Al.....	164
Figura V.5.5. Rendimiento de carbono procedente de hidrocarburos aromáticos en el bio-oil* obtenido mediante pirólisis catalítica de roble a 10 bar con una relación C/B de 0,15 de zeolitas MFI de referencia y con morfologías de nanolámina y nanoesponja con incorporación estructural de Ga y Al.....	165
Figura V.6.1. Análisis termogravimétrico de celulosa (rosa), hemicelulosa (naranja) y lignina (azul) en atmósfera de Ar	171
Figura V.6.2. Rendimientos globales de pirólisis catalítica de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C) a 1 y 10 bar y relación C/B de 0,15 y 0,3.....	174
Figura V.6.3. Rendimientos de gases no condensables a partir de la pirólisis catalítica de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C) a 1 y 10 bar y relaciones máxicas catalizador/biomasa de 0,15 y 0,3.....	178

Figura V.6.4. Selectividades globales de desoxigenación (expresadas en % molar) de los experimentos de pirólisis catalítica a 1 bar y 10 bar y relaciones másicas catalizador/biomasa de 0,15 y 0,3 a partir de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).....	179
Figura V.6.5. Contenido de oxígeno en bio-oil* vs rendimiento másico (expresado en % (p/p)) (A) y vs rendimiento energético (expresado en %) (B) del bio-oil* obtenidos a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 (○) y 0,3 (□) de la zeolita ZSM-5 a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	182
Figura V.6.6. Diagrama de Van Krevelen de las muestras de bio-oil* obtenidas a 1 y 10 bar con relaciones C/B de 0,15 y 0,3 empleando la zeolita ZSM-5 como catalizador a partir de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	184
Figura V.6.7. Concentración de familias moleculares (expresadas en % (p/p)) detectadas por GC-MS en las muestras de bio-oil* obtenido a 1 y 10 bar empleando relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de la zeolita ZSM-5 a partir de la pirólisis de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).....	185
Figura V.6.8. Rendimiento de fracción cuantificada (color sólido) y no cuantificada (color rayado) por GC-MS del los bio-oils* obtenidos a 1 bar y 10 bar y relaciones C/B de 0,15 y 0,3 de zeolita ZSM-5 a partir de celulosa (A), hemicelulosa (B) y lignina (C).....	187
Figura V.6.9. Ruta de conversión catalítica de furano a benzofurano mediante el mecanismo de apertura de anillo propuesta por Vaitheeswaran y colaboradores (adaptado de [210]).....	190
Figura V.6.10. Mecanismo de formación de fenol y compuestos aromáticos a partir de hidroxiacetona, propuesto por Wang y colaboradores (adaptado de [213]).....	191