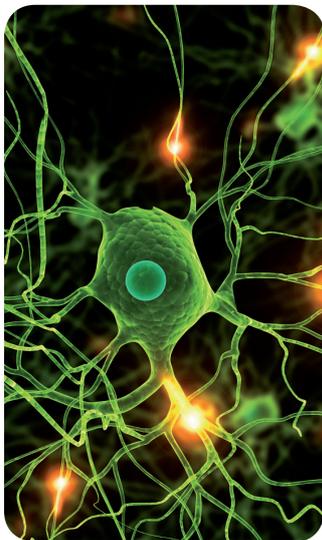




MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias
/ 15-16

Ingeniería
Química



**Pirólisis catalítica
de biomasa
lignocelulósica
para la producción
de bio-aceite**

*Sergio Jiménez
Sánchez*



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2015-16

Trabajo Fin de Master

**Pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica para la
producción de bio-aceite**

Autor: Sergio Jiménez Sánchez

Director: Dra. Patricia Pizarro de Oro

**Colaborador/es: Dr. Javier Feroso Domínguez, Héctor
Hernando Marcos**

Índice

1. Resumen.....	1
2. Introducción	3
2.1 Situación energética actual	3
2.2 Biomasa lignocelulósica como fuente de energía.....	5
2.3 Procesos termoquímicos para convertir biomasa en biocombustibles	7
2.4 Pirólisis térmica y catalítica	8
3. Objetivos	11
4. Metodología	12
4.1. Reactivos y disolventes	12
4.2 Composición de la biomasa.....	12
4.3 Acondicionamiento de la biomasa	13
4.4 Preparación del catalizador.....	13
4.5 Instalación experimental.....	14
4.5.1 Equipo de reacción.....	14
4.5.2 Condiciones de operación.....	15
4.5.3 Procedimiento experimental	15
4.6 Análisis de los productos de reacción	16
4.6.1 Composición molecular de los gases.....	16
4.6.2 Análisis de los compuestos volátiles, cenizas y coque	16
4.6.3 Análisis elemental de las distintas fracciones	17
4.6.4 Determinación del contenido en agua del bio-aceite	17
4.6.5 Identificación de los compuestos del bio-aceite.....	18
4.6.6 Cálculo del poder calorífico superior	18
5. Resultados y discusión	19
5.1 Caracterización de la biomasa.....	19
5.2 Caracterización del Catalizador	23
5.3 Distribución de productos de las reacciones de pirólisis	25
5.3.1 Balances de materia	25
5.3.2 Composición del Char.....	27
5.3.3 Análisis del gas	29
5.3.4 Análisis del bio-aceite.....	30
6. Conclusiones y Recomendaciones	37
6.1 Conclusiones.....	37
6.2 Recomendaciones	37

7. Bibliografía	38
8. Apéndice.....	41
8.1 Balances de materia	41
8.2 Análisis del bio-aceite.....	41
8.3 Vías de desoxigenación de la biomasa a través de CO, CO ₂ y H ₂ O	42
8.4 Relación molar H/C y O/C del bio-aceite.....	43
8.5 % peso de oxígeno en el bio-aceite frente al rendimiento energético (%).....	44

1. Resumen

La pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica se presenta como una prometedora alternativa para la producción de biocombustibles de segunda generación. Con estos combustibles se podría ayudar a cumplir los objetivos de disminución de las emisiones de CO₂, frenar el cambio climático y reducir la dependencia energética de Europa, los cuales han sido marcados por la Unión Europea y el Protocolo de Kioto para el año 2020.

Este Trabajo Fin de Máster está dentro del marco de un Proyecto Europeo denominado CASCATBEL, en el cual se propone un proceso en cascada de tres etapas catalíticas para la obtención de biocombustibles avanzados de segunda generación a partir de biomasa lignocelulósica. En concreto está basado en el estudio de la primera de dichas etapas, la pirólisis catalítica. Este proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica se realiza a presión atmosférica, temperaturas moderadas de 450-550°C y en atmósfera inerte. Como resultado de esta reacción se producen tres fracciones, una gaseosa, otra sólida denominada Char y una líquida que es el producto deseado, denominado bio-aceite. La utilización de distintos tipos de catalizadores, así como la realización de pretratamientos de la biomasa, como por ejemplo el lavado con ácido para la eliminación de la materia mineral, ayudan a mejorar la calidad del bio-aceite obtenido, en términos de composición molecular y contenido en oxígeno.

El objetivo principal de este trabajo, es realizar un estudio del comportamiento de biomásas de distinta naturaleza durante su pirólisis, evaluando la calidad del bio-aceite obtenido en términos de rendimiento energético, grado de desoxigenación y composición molecular. Además, se ha estudiado el efecto del pretratamiento de la biomasa mediante lavado ácido, así como la utilización de un catalizador durante el proceso de pirólisis. Este estudio ha sido realizado en el Instituto IMDEA Energía en un reactor a escala de laboratorio. Las biomásas seleccionadas han sido dos residuos forestales (astillas de eucalipto y de roble), un residuo agrícola (paja de trigo) y un cultivo energético (miscanthus). El catalizador seleccionado para las reacciones de pirólisis catalítica ha sido una zeolita comercial, ZSM-5 con una relación Si/Al = 42. El pretratamiento al cual se ha sometido a las biomásas ha consistido en un lavado en una disolución acuosa de ácido nítrico al 1% en peso. Se ha realizado una caracterización completa de las muestras de biomasa mediante la determinación de sus análisis inmediato y elemental, así como la composición de la materia mineral. Por otro lado, se ha realizado la caracterización del catalizador mediante Difracción de Rayos X (DRX), ICP y adsorción-

desorción de gases entre otras. También se ha realizado un completo estudio de los productos de reacción mediante distintas técnicas como cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), microanálisis elemental, contenido en H₂O (Karl-Fischer), Termogravimétrica (TGA), etc.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que el lavado ácido de las biomásas resulta ser un proceso efectivo para la eliminación metales de la biomasa (K, Na, Ca, etc.), que actúan como catalizadores del proceso de pirólisis aumentando la producción de gases. Por lo tanto, mediante este pretratamiento se consigue aumentar la cantidad de bio-aceite producido. Al comparar la pirólisis térmica con la catalítica, se puede observar que la utilización de la zeolita ZSM-5 da lugar a la producción de un menor rendimiento en bio-aceite, pero con una mejor calidad en términos de contenido en oxígeno, poder calorífico y distribución de compuestos en el bio-aceite.

2. Introducción

2.1 Situación energética actual

Actualmente nuestro planeta se enfrenta día a día a enormes cantidades de diferentes productos que contaminan su atmósfera. Entre las principales emisiones derivadas de la combustión se encuentran los combustibles fósiles tales como: petróleo, carbón y gas natural. Como se puede observar en la Figura 1, el consumo de éstos ha incrementado exponencialmente en los últimos años y, no sólo eso, sino que se prevé que dado el gran aumento de la población que habrá en las próximas décadas esta tendencia continuará en el tiempo a pesar de las medidas de eficiencia energética y el avance tecnológico alcanzados [1].

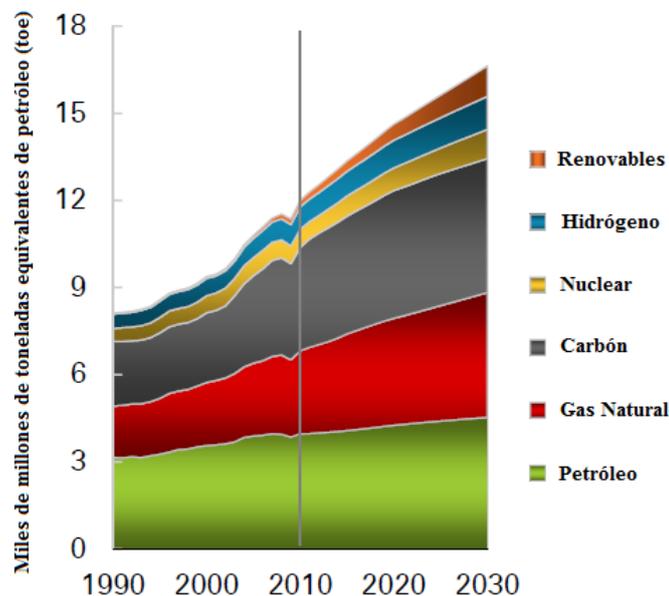


Figura 1. Previsión del consumo energético mundial [1].

Uno de los principales problemas de los combustibles fósiles, es la emisión de gases de efecto invernadero como el CO_2 , que producen durante su combustión. Esta circunstancia está generando un aumento de dichos gases en la atmósfera que, como consecuencia, produce la variación de los flujos de energía que entran y salen de la Tierra procedentes de la irradiación solar y que a su vez, como se puede ver en la Figura 2, dicho incremento en la concentración de CO_2 tiene relacionado un aumento de la temperatura del planeta [2].

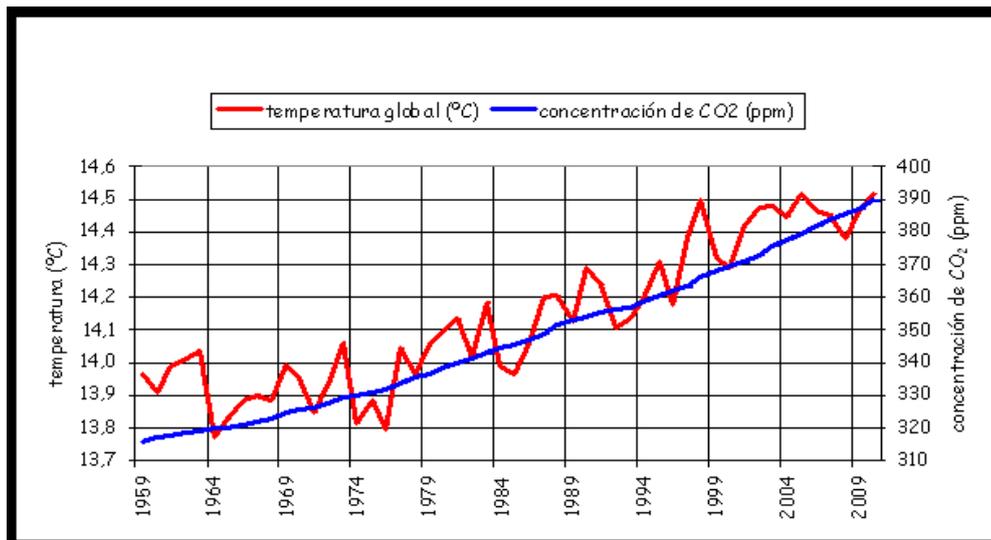


Figura 2. Temperatura global de la Tierra y concentración de CO₂ en la atmósfera en los últimos años [3].

En base a esta situación los distintos organismos internacionales se han propuesto llevar a cabo diversas medidas para disminuir este efecto, entre las que se pueden destacar las acciones englobadas dentro del marco Europeo *Horizonte 2020* [4] por el cual la Unión Europea, pretende disminuir para el año 2020 las emisiones globales de gases de efecto invernadero en un 20 % en comparación con las del año 1990 [5]. Al mismo tiempo, es importante destacar que dentro de la Unión Europea el transporte constituye uno de los sectores que mayores cantidades de CO₂ emite a la atmósfera (24% del total en el año 2012) y que, como se puede apreciar en la Figura 3, estas emisiones no han disminuido en comparación con las del año 1990. Es por ello que una de las alternativas que se está estudiando para poder disminuir este efecto, es el uso de nuevas materias primas como la biomasa lignocelulósica, que permitan obtener combustibles alternativos que puedan ser utilizados en el transporte.



Figura 3. Emisiones de CO₂ de distintos sectores desde 1990 a 2012 tomando como referencia 1990 [6].

2.2 Biomasa lignocelulósica como fuente de energía

Se puede definir la biomasa lignocelulósica como la materia orgánica que proviene de residuos forestales y vegetales, la cual no ha sufrido ningún cambio sustancial en su composición y que mediante distintos procesos se puede convertir en productos de alto valor energético [7]. Esta materia prima podría ser utilizada como una de las posibles fuentes para la producción de biocombustibles para la automoción, por dos causas.

La primera circunstancia es que se trata de una fuente de energía con la cual se pueden producir los denominados biocombustibles de segunda generación, que son aquellos que no compiten con el mercado alimentario. Este hecho proporciona una gran ventaja frente a los biocombustibles de primera generación, como podría ser el maíz. La segunda de las razones es que mientras los combustibles fósiles necesitan de millones de años para absorber el CO₂ presente en la atmósfera, las plantaciones de biomasa lo captarían continuamente durante la fotosíntesis [8].

2.2.1 Clasificación de la biomasa lignocelulósica

En función de la procedencia de la biomasa lignocelulósica y el objetivo para el cual ha sido producida, se pueden distinguir los siguientes tipos de biomasa [9]:

- Biomasa natural: Es aquella que procede directamente de la naturaleza, sin la necesidad de que exista intervención humana. El principal problema de este tipo de biomasa es la adquisición y transporte hasta el lugar de utilización, que podría hacer inviable económicamente el proceso.
- Cultivos energéticos: Proviene de cultivos que se realizan con el objetivo de producir biomasa para la obtención de biocombustibles. Estos cultivos se pueden dividir en :
 - Cultivos ya existentes
 - Lignocelulósicos forestales
 - Lignocelulósicos herbáceos
- Excedente agrícola: Biomasa que viene de los desechos agrícolas que no se utilizan para la alimentación humana.

2.2.2. Composición de la biomasa lignocelulósica

Los materiales lignocelulósicos están formados por dos componentes fundamentales [10]:

- Holocelulosas: Son polisacáridos de alto peso molecular que representan entre el 60-80% del material lignocelulósico. Dentro de estos polisacáridos se distinguen dos polímeros de elevado peso molecular:

- Celulosa: Es un polímero lineal de elevado peso molecular que es el componente mayoritario de las paredes celulares de las fibras de madera. Posee una estructura fibrosa que le da una gran resistencia al ataque químico. De manera visual su estructura se muestra en la Figura 4.

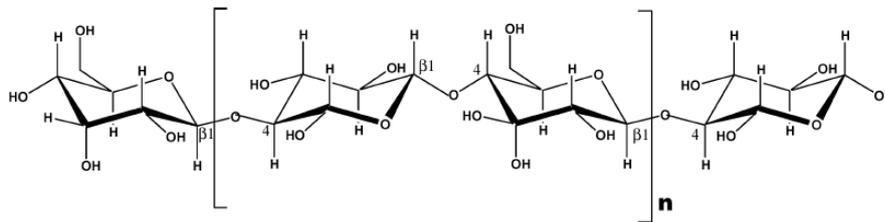


Figura 4. Unidad de celobiosa, compuesto principal de la celulosa [10].

- Hemicelulosa: Es un polímero de menor grado de polimerización que presenta ramificaciones y sustituciones. Su función es realizar la unión entre la lignina y la celulosa aunque los puentes de hidrógeno son menos eficaces que en la celulosa, por lo que es más vulnerable a ataques químicos. Los principales componentes de la hemicelulosa aparecen en la Figura 5.

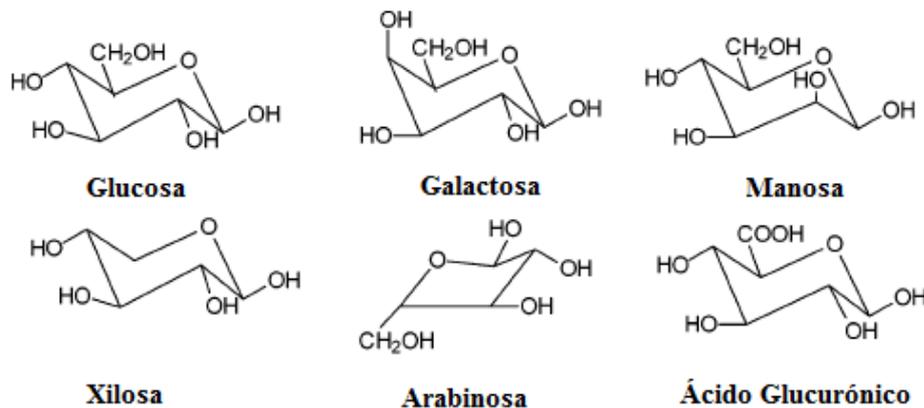


Figura 5. Principales unidades de la hemicelulosa [10].

- Lignina: Es un polímero aromático de estructura tridimensional muy ramificada y amorfa formada mediante la polimerización deshidrogenativa de unidades de fenilpropano, unidas por diferentes tipos de enlaces que se alternan de manera

desordenada. Las funciones principales de la lignina son mantener unidas las fibras celulósicas, proteger a la celulosa del ataque microbiano y dotar de resistencia e impermeabilidad al material. En la Figura 6 se presenta la estructura parcial de la lignina.

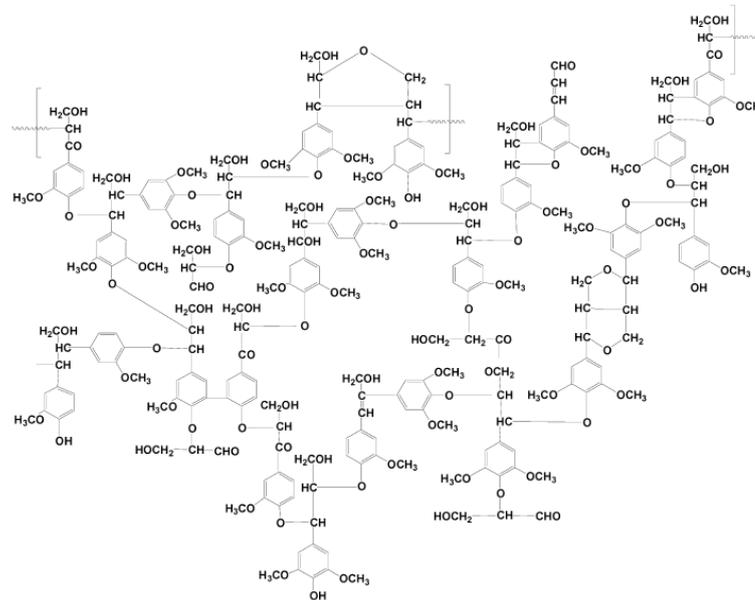


Figura 6. Estructura parcial de la lignina [10].

2.3 Procesos termoquímicos para convertir biomasa en biocombustibles

Las cuatro principales rutas termoquímicas para transformar biomasa lignocelulósica en biocombustibles son las que se describen a continuación:

- Carbonización/torrefacción: La biomasa se calienta despacio hasta temperaturas moderadas (200-300°C) a presión atmosférica y en ausencia de oxígeno, generándose una fracción carbonosa con un alto contenido energético [11].
- Licuefacción acuosa: Consiste en calentar la biomasa hasta unos 300 °C a alta presión (5- 20 bares) mientras que permanece en contacto con agua. De este modo las macromoléculas son hidrolizadas disminuyendo su tamaño y convirtiéndose en combustibles líquidos [12].
- Gasificación: Proceso termoquímico que consiste en transformar la biomasa en un combustible gaseoso mediante una serie de reacciones, las cuales dependen del agente gasificante que se utilice ya sea oxígeno, aire o vapor de agua. El gas obtenido es empleado como energía eléctrica o calorífica mediante turbinas, motores o calderas [13].
- Pirólisis: Consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno a unos 500 °C y presión atmosférica, obteniéndose como productos de

reacción 3 fracciones: una sólida y carbonosa que se denomina Char, otra gaseosa y otra líquida denominada bio-aceite. La cantidad de cada una de estas fracciones dependerá principalmente del tiempo de residencia y temperatura de la reacción, pudiéndose distinguir entre pirólisis lenta, intermedia o rápida. En la Figura 7 se muestra la distribución de productos de la biomasa en función del proceso utilizado.

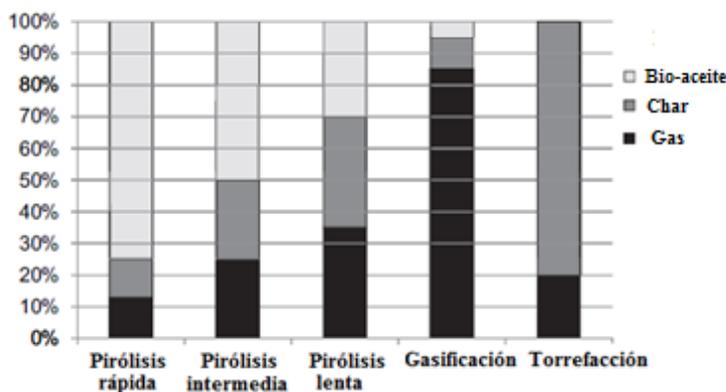


Figura 7. Distribución de productos de la biomasa en función del proceso utilizado [14].

2.4 Pirólisis térmica y catalítica

En base a la figura anterior, se puede ver que para maximizar la producción de bio-aceite interesa un proceso de pirólisis rápida dado que es el proceso que genera mayor proporción de esta fracción la cual es luego susceptible de ser convertida en biocombustibles.

Este bio-aceite está compuesto por más de 400 tipos de moléculas diferentes cuya cantidad depende de parámetros como pueden ser: el tipo de biomasa utilizada, las condiciones de reacción y almacenamiento y el tipo de reactor utilizado [15]. En la Figura 8 se pueden ver ejemplos representativos de las diferentes familias de compuestos orgánicos presentes en este bio-aceite.

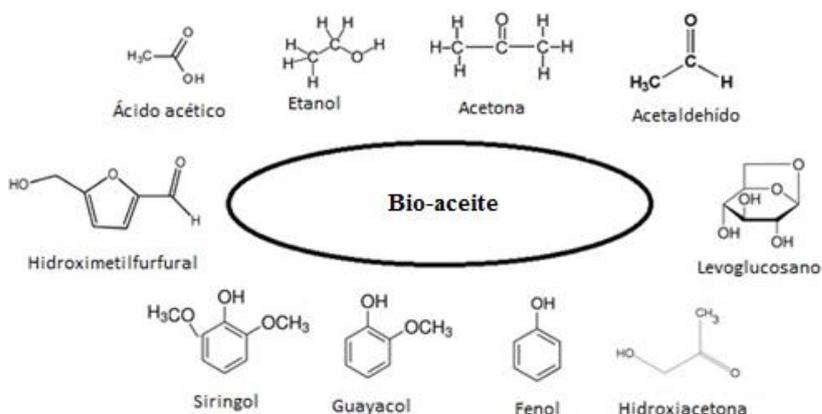


Figura 8. Moléculas pertenecientes a las principales familias que componen el bio-aceite [fuente propia].

En base a esta figura se puede predecir que el bio-aceite tendrá un alto contenido en oxígeno (aproximadamente un 40% en peso), circunstancia que tiene como consecuencia el bajo poder calorífico del bio-aceite, el cual es de unos 18 MJ/kg siendo menos de la mitad del que tienen los combustibles derivados del petróleo donde la cantidad de oxígeno es del 5% en peso [16].

Por esta razón parte del oxígeno presente en el bio-aceite debe ser eliminado, reduciendo la relación O/C e incrementando la relación H/C. Además deberán mejorarse otras propiedades como, disminuir la viscosidad y la acidez del bio-aceite para que pueda ser empleado como combustible para automoción. Entre las distintas vías que existen para mejorar la calidad del bio-aceite destaca el proceso de hidrodeshidrogenación catalítica (HDO), que consiste en eliminar los grupos oxigenados presentes en el bio-aceite mediante la hidrogenación de las moléculas a altas presiones (200 bar), temperaturas de unos 300 °C y en presencia de catalizadores produciendo de este modo un biocombustible similar a los tradicionales que pueda ser mezclado con diésel o gasolina [17].

El principal problema de este proceso es que se deben emplear altas cantidades de hidrógeno lo que hace que sea económicamente inviable en comparación con los métodos tradicionales. Por ello una de las posibles alternativas para mejorar este proceso sería una reacción de pirólisis catalítica, que disminuya la cantidad inicial de oxígeno en el bio-aceite.

Dentro de la amplia variedad de catalizadores estudiados previamente para este proceso como pueden ser, distintos óxidos metálicos sobre SBA-15 [18], zeolitas comerciales [18], materiales mesoestructurados como la MSU-S [19], zeolitas jerarquizadas [20]... se ha comprobado que emplear una zeolita que tenga un comportamiento ácido, genera una compleja secuencia de reacciones, incluyendo craqueo secundario, oligomerización, ciclación y aromatización [18].

Como consecuencia de estas reacciones se produce una desoxigenación parcial del bio-aceite por tres vías principales: la descarbonización (formando CO), descarboxilación (formando CO₂) y deshidratación como se puede ver en la Figura 9.

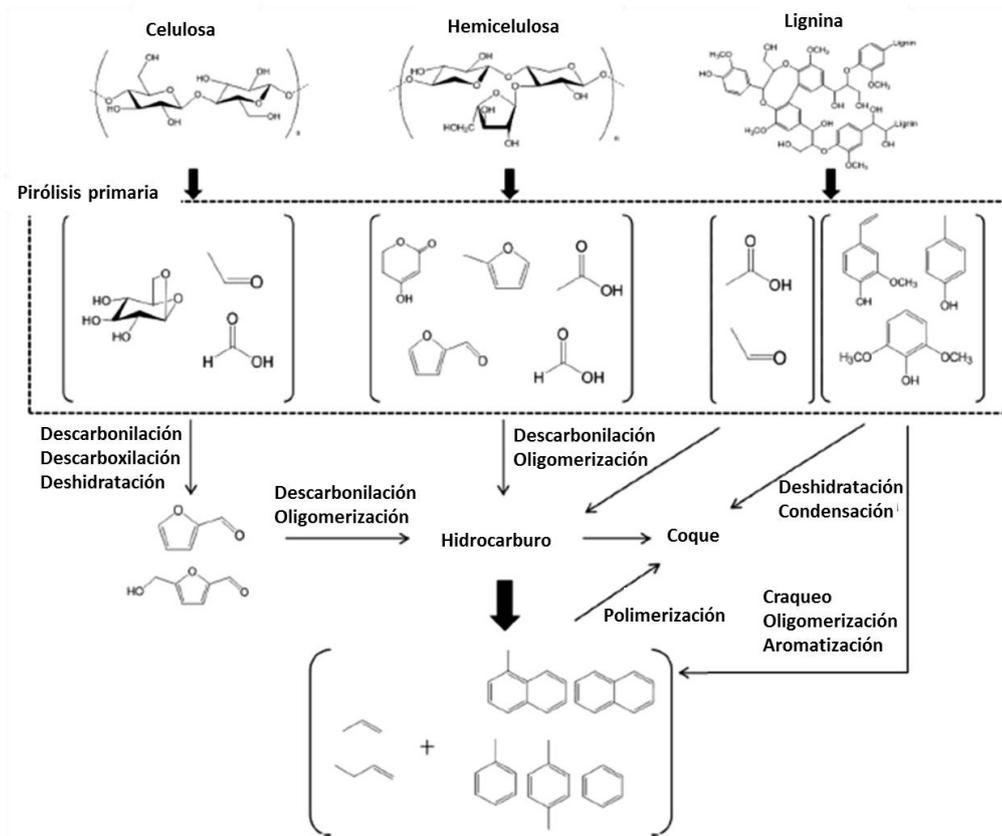


Figura 9. Ejemplo del esquema de la reacción de pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica [21].

3. Objetivos

En primer lugar, destacar que este trabajo se encuentra enmarcado dentro del proyecto CASCATBEL [22], cuya propuesta consiste en una cascada de procesos catalíticos: primero una pirólisis catalítica, a continuación una desoxigenación intermedia (basada en la ketonización [23], condensación alcohólica [24], y reacciones de esterificación [25]) y una reacción final de hidrodeshidrogenación (HDO), para la transformación de biomasa en biocombustibles avanzados.

Este trabajo se enmarca en el primero de los pasos del proyecto mencionado anteriormente, teniendo como objetivo particular evaluar y estudiar diferentes biomásas como materia prima para la producción de bio-aceite, mediante un proceso de pirólisis catalítica empleando como catalizador la zeolita comercial ZSM-5. De este modo se podrá observar cómo afectan variables como la composición de la biomasa y la aplicación de un pretratamiento ácido a la misma, a la calidad y cantidad del bio-aceite obtenido.

Mientras que en estudios previos de pirólisis de lignocelulosa realizados por otros grupos de investigación, los resultados han sido evaluados únicamente en términos de cantidad de bio-aceite y su composición básica, en este trabajo emplearán parámetros adicionales, como el rendimiento energético del bio-aceite, con el fin de obtener una estimación más realista sobre la eficiencia del proceso.

Finalmente dado que este estudio se ha realizado dentro del marco del proyecto Europeo CASCATBEL, se han considerado también como parámetros de evaluación los establecidos en dicho proyecto, los cuales se presentan a continuación:

- Contenido de oxígeno en el bio-aceite: considerado el factor más apropiado para medir la calidad del bio-aceite. La concentración máxima de oxígeno en el bio-aceite de pirólisis es de un 30% en peso.
- Energía retenida en el bio-aceite: es un indicador de la eficiencia del proceso y se ha establecido que al menos el 60% de la energía química de la biomasa de partida deben estar contenidos el bio-aceite.
- Composición molecular del proceso: se pretende que el bio-aceite tenga el mayor contenido de compuestos aromáticos, moléculas no lineales y cicloparafinas ya que aumentan su calidad e incrementan el número de octano.
- Cantidad de coque generada: debe ser la menor posible dado que disminuye el rendimiento energético del bio-aceite.

4. Metodología

4.1. Reactivos y disolventes

Los reactivos y disoluciones empleadas durante este trabajo han sido los siguientes:

- Biomosas: Paja de Trigo, Astillas de Eucalipto, Miscanthus y Astillas de Roble, todas de ellas de un tamaño de partícula de entre 0,5-4 mm y una humedad del 25%. Siendo la casa suministradora Enze.
- Catalizadores: Zeolita comercial ZSM-5 (Si/Al=42), suministrada por la casa comercial Clariant con una estructura MFI y una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (80-100).
- Disolventes: Ácido nítrico al 65% en peso, procedente de la casa comercial Scharlau.

4.2 Composición de la biomasa

El análisis del contenido en lignina celulosa y hemicelulosa, se llevó a cabo mediante el método de determinación de extractivos en la biomasa NREL [26], el cual consta de las siguientes etapas:

En primer lugar se pesan aproximadamente 300 mg de biomasa, que posteriormente se deben colocar en un tubo de ensayo y mezclar con una disolución de 3 mL de ácido sulfúrico al 72%. Esta mezcla se mantiene en agitación durante una hora en un baño de agua a 30 °C. Con este procedimiento se consigue la hidrólisis de la biomasa.

A continuación se diluye la mezcla de ácido sulfúrico y biomasa al 4 % añadiendo 84 mL de agua. Una vez realizado este proceso los tubos de ensayo se introducen en un reactor autoclave donde permanecen a vacío durante 1 h a 120 °C.

El siguiente paso consiste en separar la fase sólida (lignina sólida y ceniza) de la fase acuosa (celulosa, hemicelulosa y lignina soluble). Para ello se filtra a vacío la disolución, una vez que dichas fases son separadas, la fase sólida se lleva un crisol (previamente pesado) donde se mantiene a 105 °C durante 4 h. La cantidad de lignina sólida se determina por diferencia de pesada entre el crisol antes y después de haberse sometido al tratamiento térmico.

Para el caso de la fase líquida se realiza el siguiente proceso:

Por un lado se adquiere una fracción de dicha fase y se analiza la absorbancia en el espectro de ultravioleta visible. Con ello se determina la cantidad de lignina soluble.

Finalmente para calcular la cantidad de celulosa y hemicelulosa se lleva una pequeña fracción de la fase líquida a una columna de HPLC, cuya función es determinar los azúcares de dicha biomasa.

Destacar que estos ensayos han sido llevados a cabo por el laboratorio de la *Unidad de Procesos Biotecnológicos de IMDEA Energía*.

4.3 Acondicionamiento de la biomasa

En este apartado se explicarán los pasos previos que se realizan a la biomasa antes de que pueda ser alimentada al reactor de pirólisis.

- Molienda y Tamizado:

En primer lugar la biomasa se lleva a un molino donde se reduce el tamaño de partícula y de este modo aumentar la transferencia de calor dentro del reactor. Una vez realizado este paso, se hace pasar por unos tamices con distinto tamaño de luz para separar las fracciones en función del diámetro y poder obtener una porción con tamaño de entre 0,5 y 1 mm. A continuación la biomasa se lleva a una estufa donde permanecerá durante dos días y de este modo reducir la humedad hasta un 10 % p/p.

- Lavado:

En el caso de que se quisiera aplicar un tratamiento ácido a la biomasa, tras el paso anterior se introduce la biomasa en un baño con ácido nítrico al 1 % en peso durante dos horas y se mantiene en agitación. La siguiente etapa consiste en filtrar la biomasa para separarla de la disolución y a continuación, se introduce la biomasa de nuevo en la estufa durante dos días. Tras este proceso adicional se consigue eliminar metales como el potasio que contenía la biomasa inicial.

4.4 Preparación del catalizador

Dado que dicha zeolita se encuentra en polvo debe ser peletizada para que adquiera un tamaño de partícula de entre 180 y 250 μm , y de este modo evitar una elevada pérdida de carga dentro del reactor. Para ello, el catalizador es introducido en una prensa de 10 tn de presión durante 5 min. Después, mediante el uso de un mortero y unos tamices como los que aparecen en la Figura 10, se obtiene una fracción con el diámetro requerido.



Figura 10. Equipo de peletización: Prensa manual (izquierda), Mortero (centro) y Tamices (derecha).

4.5 Instalación experimental

4.5.1 Equipo de reacción

La instalación experimental consiste en un reactor de laboratorio discontinuo de lecho fijo, donde el catalizador se encuentra sujeto dentro de un soporte metálico como se puede apreciar en la Figura 11.

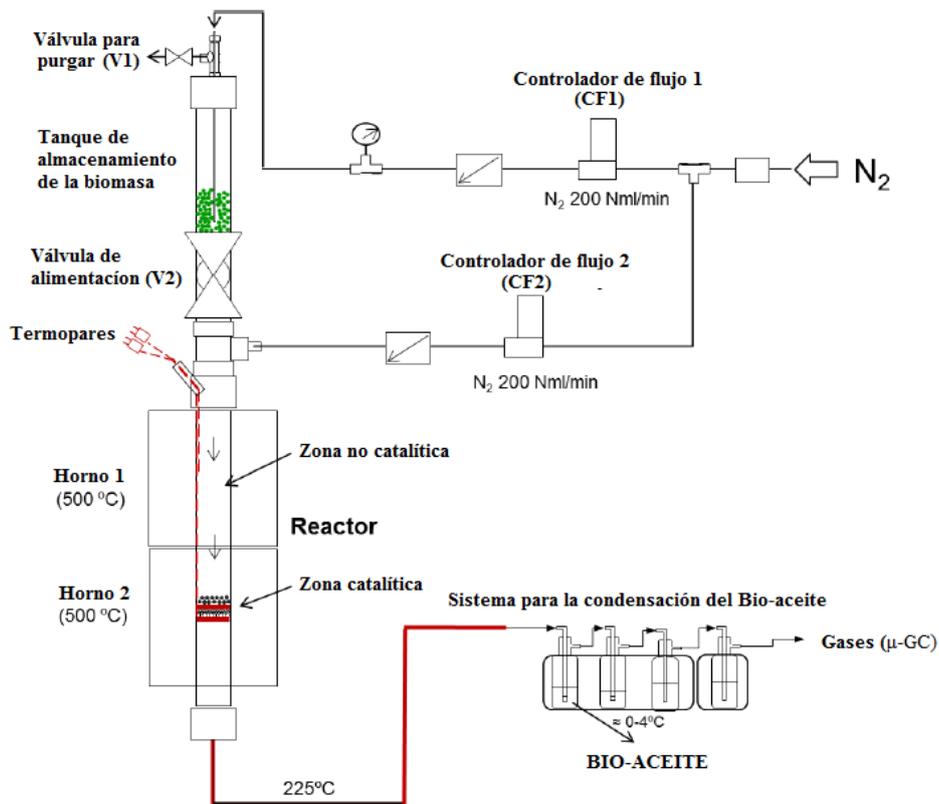


Figura 11. Esquema de la instalación (fuente propia).

Este sistema de reacción está constituido por los siguientes elementos:

- Un reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316 con un diámetro interno de 15 mm y una longitud de 480mm.
- Tanque para el almacenamiento de la biomasa conectado a la parte superior del reactor mediante una válvula.
- Dos hornos controlados con 4 termopares, dos de los cuales son externos y controlan las temperaturas de la pared del horno, y dos en el interior del reactor que sirven como indicadores de la temperatura durante la reacción.
- Dos controladores del flujo de nitrógeno, uno de ellos colocado en el tanque de almacenamiento de la biomasa y otro en la parte superior del reactor.
- Cuatro borboteadores dentro de un baño de hielo y agua líquida a 4°C para condensar el bio-aceite.
- Un filtro de perclorato de magnesio tras los borboteadores para evitar que entre humedad al cromatógrafo de gases (μ -GC).

4.5.2 Condiciones de operación

En este apartado se describen las condiciones de operación empleadas en las diferentes reacciones:

1. 500 °C , tanto en la zona no catalítica como en la catalítica del reactor.
2. Presión atmosférica en el reactor y atmósfera inerte mediante el empleo de nitrógeno.
3. Flujo de nitrógeno de 100 ml/min.
4. Tiempo de residencia de los gases de pirólisis de 3 segundos.
5. 5 g de biomasa.
6. 1 g de catalizador.

4.5.3 Procedimiento experimental

Como se comentó en el apartado 4.2, una vez que la biomasa ha sido acondicionada a un tamaño de entre 0,5 y 1 mm, se cargan 5 g al tanque de almacenamiento de la biomasa para cada uno de los experimentos.

Para el caso de las reacciones catalíticas, se sitúa 1 g del catalizador peletizado y tamizado (tamaño de entre 0,180 y 0,250 mm) en el interior del reactor de lecho fijo soportado entre dos mallas metálicas. Una vez que el reactor ha sido cargado se procede a la inertización del mismo mediante el paso de un flujo de nitrógeno de 100 ml/min durante aproximadamente media hora. Durante este tiempo se calienta el reactor hasta 500 °C

Una vez que la instalación ha sido montada y se tienen las condiciones requeridas, se procede a la apertura de la válvula para dejar caer la biomasa al reactor y que, de este modo, se produzca la reacción de pirólisis rápida.

Dentro del reactor se generan dos fases, una sólida (Char) que permanece encima de la malla metálica. Y una fase gaseosa formada por los vapores de pirólisis que pasan a través del catalizador para que, a continuación, la parte condensable se recoja en los borboteadores que se encuentran en un baño de hielo, mientras que la incondensable se almacenará en una bolsa de gases durante 10 min. Una vez transcurrido dicho tiempo, se para la reacción y se procede al análisis de los diferentes productos obtenidos.

4.6 Análisis de los productos de reacción

4.6.1 Composición molecular de los gases

Para llevar a cabo el análisis de la fase gaseosa de la reacción, se emplea una bolsa de 4 L de polivinilo donde el gas es recogido y analizado mediante un cromatógrafo de gases (μ -GC) que ha sido calibrado previamente para H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ y C₄H₈. Este equipo utiliza argón como gas portador que arrastra una inyección de la muestra a través de 2 columnas de cromatografía que están rellenas con la fase estacionaria. El tiempo de retención de las distintas moléculas será función de la afinidad con dicha fase estacionaria y del tamaño de las moléculas, las cuales son finalmente identificadas con un detector de conductividad térmica. El modelo del equipo es el Agilent 490 Micro GC.

4.6.2 Análisis de los compuestos volátiles, cenizas y coque

Para determinar la cantidad de coque depositada en el catalizador, materia volátil que contiene el Char y las cenizas que forman la biomasa, se emplea una técnica termogravimétrica de análisis que consiste en evaluar la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura y el tiempo. Para ello el equipo utilizado ha sido un *TA Instruments SDT- Q600 simultánea TGA / DSC* donde el programa ejecutado es el siguiente:

- Calentamiento hasta 110 °C a 10 °C/min
- Isotherma a 110 °C durante 30 min
- Calentamiento hasta 900°C a 10 °C/min
- Isotherma a 900°C durante 7 min

Estos pasos son llevados a cabo utilizando un flujo de 100 ml/min de argón para el caso de los compuestos volátiles y de 100 ml/min de aire para el del coque, en ambos casos la cantidad de muestra analizada ha sido de unos 30 mg.

Para el caso de la biomasa, al tener una composición heterogénea las cenizas han sido determinadas en una mufla donde se empleó el mismo programa pero se introdujeron aproximadamente 10 g de muestra.

4.6.3 Análisis elemental de las distintas fracciones

El análisis elemental es empleado para determinar la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre de las diferentes muestras (coque, Char, bio-aceite y biomasa), datos que a su vez son utilizados para determinar el poder calorífico superior de éstas. El funcionamiento del equipo es el siguiente:

En primer lugar cada muestra se pesa y se introduce en una cápsula de estaño. A continuación, se produce la combustión de la muestra a 900 °C en una atmósfera rica en oxígeno y seguidamente el NO_x y el SO_3 son reducidos mediante el empleo de cobre electrolítico para producir N_2 y SO_2 . Éstos, junto con el CO_2 y el H_2O generados en la reacción de combustión, son transportados hasta una columna de cromatografía, para ser analizados cuantitativamente mediante un detector térmico. Además, es necesario un calibrado previo mediante el uso de patrones que permita calcular la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (el oxígeno se calcula por diferencia) del análisis.

4.6.4 Determinación del contenido en agua del bio-aceite

Para calcular el contenido en agua de los diferentes bio-aceites de pirólisis se realiza una valoración de Karl-Fischer, que consiste en una volumetría en la cual el valorante es una disolución que contiene yodo, una base (normalmente piridina) y SO_2 , los cuales están contenidos en una bureta y disueltos en un alcohol. Una molécula de yodo se reduce y reacciona con una de agua y una de SO_2 que es oxidada en presencia de la base.

El punto final de valoración se mide por un método bipotenciométrico. Antes de alcanzar el punto de equivalencia, la disolución contiene I^- y pocas moléculas de I_2 . En el punto de equivalencia se produce un aumento en el contenido de I_2 , que tiene como consecuencia una caída en el potencial. La cantidad total de valorante que se necesita para alcanzar el punto final de valoración se utiliza para calcular el contenido de agua en la muestra.

Finalmente es importante saber que dado que el equipo utiliza un valorante que no es una sustancia estándar, ésta debe ser calibrada antes de cada valoración para lo que se emplea *HYDRANAL-WATER*, estándar cuyo contenido en agua es de un 1 % en peso.

4.6.5 Identificación de los compuestos del bio-aceite

Para poder identificar las distintas moléculas que forman el bio-aceite se ha utilizado el siguiente modelo de gases-masas (GC/MS): *Bruker Scion SQTM 456 –GC*, el cual tiene una columna BR-5 compuesta por un 5 % de difenil y un 95 % de dimetilpolisiloxano, con una longitud de 30 m y de diámetro interno de 0,25 mm.

Previamente a introducir el bio-aceite en el equipo, éste debe ser disuelto en metanol en una proporción 1/50. Una vez realizada la disolución, la muestra es inyectada y vaporizada en el cromatógrafo, pasando a ser impulsada por un flujo de gas por la columna cromatográfica la cual está rellena con la fase estacionaria que, según la afinidad de los diferentes compuestos con dicha fase, saldrán en diferentes tiempos de retención. A la salida de la columna está situado el espectrómetro de masas cuya función es romper los enlaces de las moléculas mediante impulsos electromagnéticos. Los distintos fragmentos característicos en los que han sido rotas las moléculas pasan a través de un campo magnético que genera una desviación en el camino al detector, la cual es función de la relación masa/carga y, de este modo, se puede conocer la proporción de cada molécula en el bio-aceite.

4.6.6 Cálculo del poder calorífico superior

Para determinar el poder calorífico superior de las diferentes muestras sólidas, así como el del bio-aceite, se ha empleado la siguiente ecuación bibliográfica [27]:

$$HHV=0.3491C+1.1783H+0.1005S-0.1034O-0.0151N-0.0211A \quad [1]$$

Donde C, H, S, O, N y A corresponden al tanto por uno en peso de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas de las diferentes muestras.

Para el cálculo del poder calorífico del gas se ha realizado la media ponderada de la proporción volumétrica de cada uno de los compuestos individuales que forman el gas por su poder calorífico individual. Los poderes caloríficos individuales aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Poderes caloríficos individuales de los diferentes gases producidos en la reacción de pirólisis [27]

Kcal/m ³	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Superior	3,0	3,0	9,5	15,1	16,8	22,4	24,3	32,0
Inferior	2,5	3,0	8,5	14,2	15,3	20,9	22,3	29,5

5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de la biomasa

Como se mencionó en el apartado de objetivos, uno de los fines de este trabajo es estudiar la influencia del tipo de biomasa en el proceso de pirólisis catalítica. Por ello, en la tabla 2, aparece reflejado el contenido en lignina, de celulosa, de hemicelulosa y la cantidad de cenizas de las 4 biomásas seleccionadas para este estudio. Es importante conocer la composición de estas biomásas antes de realizar las reacciones, dado que el rendimiento hacia los distintos productos está relacionado con la cantidad de cada una de estas fracciones. En base a estudios anteriores, se ha comprobado que cuanto más elevado es el contenido en lignina mayor es la cantidad de char generado, disminuyendo por tanto el rendimiento hacia a la producción de bio-aceite [28]. Extrapolando esta información a los valores de las biomásas evaluadas en este trabajo, es posible pensar que las biomásas herbáceas (Miscanthus y Paja de trigo) producirán una mayor cantidad de bio-aceite, al presentar un menor porcentaje de lignina, que el Eucalipto y el Roble.

Tabla 2. Composición de las diferentes biomásas

Tipo de biomasa	%Celulosa	% Hemicelulosa	%Lignina	Otros*
Eucalipto (EU)	35,5	12,5	39,3	12,7
Roble (Ro)	48,9	19,5	31,5	0,1
Paja de Trigo (PT)	41,0	27,4	22,2	9,4
Miscanthus (MIS)	48,5	25,0	23,1	3,4

* Otros contiene orgánicos extractivos y compuestos no identificados.

Una completa caracterización de los metales que componen las distintas biomásas aparece en la tabla 3, donde dichos datos han sido obtenidos mediante un análisis ICP realizado por el laboratorio central del Instituto IMDEA Energía. El contenido de estos metales es importante dado que pueden actuar como catalizadores en la reacción de pirólisis. Haciendo una comparativa entre las 4 biomásas, se observa que los residuos forestales como el Eucalipto y el Roble poseen un elevado contenido en potasio y calcio, mientras que en las biomásas herbáceas (Miscanthus y Paja de Trigo) el metal que presenta un mayor contenido es el Silicio. Este hecho se debe a que esta clase de plantaciones se realizan en suelos arcillosos, donde la cantidad de Silicio es mayor que en zona forestales.

Por otro lado es posible observar que el tratamiento ácido disminuye el contenido en estos metales excepto en el caso del roble, circunstancia que se debe a que estos metales se encuentran distribuidos en las cenizas de la biomasa, siendo el roble la biomasa que presenta una menor cantidad de cenizas.

Tabla 3. Contenido en metales de la biomasa

Elemento	Diferentes biomazas (% peso * 10 ⁻²)							
	EU	EU-ac	Ro	Ro-ac	MIS	MIS-ac	PT	PT-ac
Al	0,2	0,2	0,0	0,0	0,9	0,6	1,0	0,6
As	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Ba	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,1
Ca	26,3	5,6	8,1	7,5	2,9	0,6	1,3	0,2
Cd	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Co	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Cr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Cu	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Fe	1,9	0,1	0,0	0,0	0,8	0,4	0,6	0,3
K	27,5	6,2	7,0	6,8	4,1	0,9	3,0	0,6
Mg	3,7	0,3	0,1	0,0	3,0	0,2	5,0	0,1
Mn	2,5	0,2	0,1	0,0	0,4	0,1	0,3	0,0
Mo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Na	2,1	0,0	0,0	0,0	1,6	0,5	4,4	0,1
Ni	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
P	6,0	1,3	0,1	0,0	1,8	0,2	4,7	0,6
Pb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Sb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Se	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Si	1,1	0,8	0,3	0,7	88,1	48,3	89,2	87,1
Sn	2,3	0,1	0,0	0,0	0,9	0,4	0,6	0,3
Sr	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,0
Ti	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
V	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Zn	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0

A continuación en la Figura 12, se representan las curvas de variación de la masa con la temperatura (TG) y su derivada (DTG) de las 4 biomazas (en atmósfera inerte de nitrógeno), tanto lavadas con ácido como sin aplicar dicho tratamiento. Como se puede observar, existe una pequeña pérdida de peso para todas las biomazas en el intervalo de temperatura de 20 a 110 °C, la cual es debida a la humedad de las muestras, y que por lo tanto, no se contabilizó como materia que se descompone térmicamente de la biomasa. Analizando los distintos diagramas termogravimétricos es posible apreciar 3 picos, los cuales corresponden con la descomposición de la hemicelulosa (270-290 °C), la celulosa (330-350 °C) y la lignina (500 °C) [29].

Por otro lado, al estudiar la evolución de la pérdida de peso de cada biomasa cuando ha sido lavada con ácido nítrico y sin él, es posible apreciar que en las biomazas lavadas, no sólo

aumenta la cantidad de materia que se descompone térmicamente, sino que también incrementa la temperatura de descomposición inicial de la celulosa y hemicelulosa. Esto significa que la energía de activación de los materiales lignocelulósicos aumenta, debido a la eliminación de especies catalíticas como el potasio por el tratamiento ácido [30]. Sólo en el caso del roble, que apenas contiene 0,5 % en peso de cenizas, las curvas de TG para ambas muestras son bastante similares.

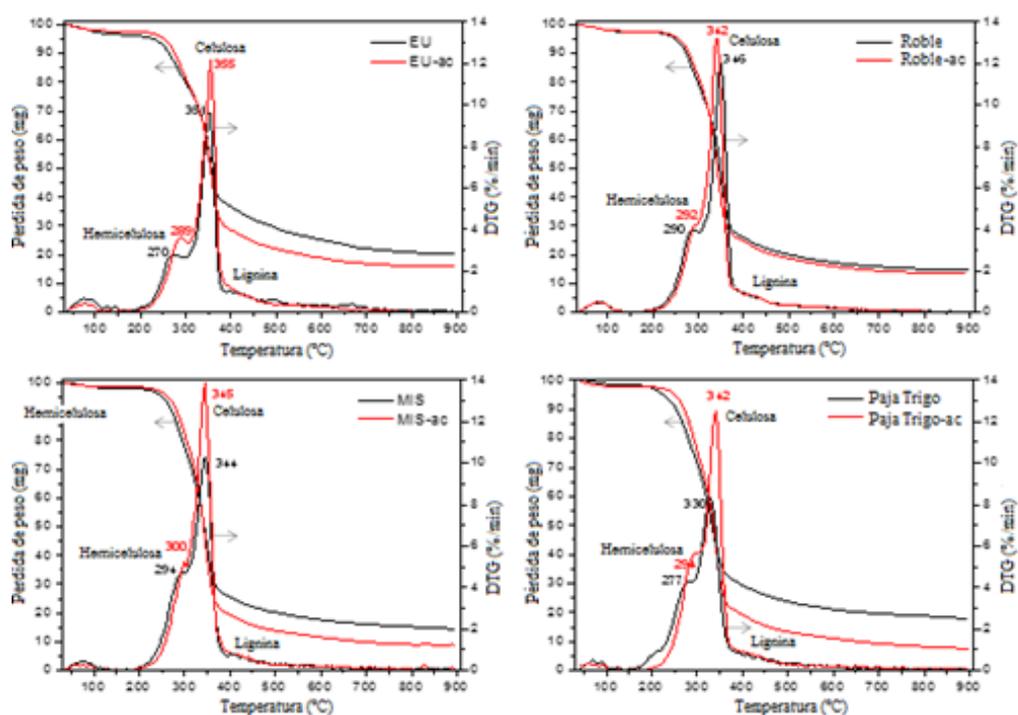


Figura 12. Análisis termogravimétrico de las biomásas.

A continuación en la tabla 4 aparece reflejada la cantidad de materia que se descompone térmicamente, denominada materia volátil, las cenizas y el carbono fijo, el cual ha sido determinado como la diferencia entre la biomasa inicial y el sumatorio del resto de fracciones.

Evaluando los datos presentes en la tabla 4, se puede apreciar que la cantidad de materia que se descompone térmicamente (porcentaje de biomasa que puede reaccionar en atmósfera inerte) aumenta al aplicar el tratamiento ácido, mientras que el carbono fijo (residuo sólido carbono de la pirólisis) disminuye. Estos dos hechos indican que la cantidad de bio-aceite que se podrá producir será mayor al aplicar este tratamiento. Este efecto se debe a que al eliminar materia mineral como el potasio, se evitan reacciones secundarias, tal y como se comentó anteriormente.

Tabla 4. % en peso de las distintas fracciones de cada biomasa.

Tipo de biomasa	% en peso de cada fracción (base seca)			
	Humedad	Materia Volátil	Cenizas	Carbono Fijo
Eucalipto	9,7	74,7	1,8	23,5
Eucalipto-acido	9,7	80,4	0,1	19,6
Miscanthus	8,7	77,4	2,5	20,1
Miscanthus-ácido	8,7	85,3	1,5	13,2
Paja de Trigo	10,9	75,4	4,5	20,1
Paja de Trigo-ácido	10,9	83,1	3,7	13,2
Roble	11,2	80,0	0,3	19,7
Roble-ácido	11,2	81,4	0,1	18,5

Por otro lado en la tabla 5 se presenta el análisis elemental, CHNS-O de cada una de las biomásas, así como el poder calorífico de cada una de ellas, el cual ha sido calculado mediante la ecuación 1. Los valores del poder calorífico varían desde 17 a 20 MJ/kg de biomasa, datos bastante pequeños que indican que la densidad energética de la biomasa es pobre en comparación con la de los combustibles fósiles (42MJ/kg) [31]. Este hecho se debe al elevado contenido en oxígeno de la biomasa, lo que hace necesario su transformación mediante diferentes procesos.

Tabla 5. Composición elemental y poder calorífico de las biomásas

Muestra	(% en peso de cada elemento)					Poder calorífico superior (MJ/kg biomasa seca)
	C	H	N	S	O	
Eucalipto	50,3	5,8	0,1	0,0	41,9	20,0
Eucalipto-acido	50,7	6,0	0,1	0,0	43,2	20,3
Miscanthus	47,4	5,7	0,4	0,0	43,9	18,7
Miscanthus-ácido	47,4	5,8	0,7	0,0	44,5	18,8
Paja de Trigo	45,6	5,6	0,5	0,0	43,9	17,9
Paja de Trigo-ácido	47,4	5,8	1,0	0,0	42,2	19,0
Roble	49,2	5,9	0,0	0,0	44,6	19,5
Roble-ácido	49,1	6,0	0,0	0,0	44,9	19,5

5.2 Caracterización del Catalizador

En este apartado se muestra la caracterización de la zeolita ZSM-5 comercial, realizada en la Universidad Rey Juan Carlos, que ha sido utilizada para los distintos experimentos catalíticos de este trabajo. En primer lugar en la tabla 6 aparecen reflejadas la composición y propiedades texturales de la zeolita nanocrystalina. El catalizador utilizado ha sido esta zeolita de acidez media ($\text{Si/Al} = 42$), dado que evita un excesivo craqueo y permite obtener un bio-aceite de mayor calidad al disminuir el contenido en oxígeno del mismo. Además una acidez moderada reduce la formación de coque sobre el catalizador, lo que permite un elevado tiempo de vida de este [32].

Tabla 6. Composición y propiedades texturales de la ZSM5 comercial.

Muestra	% peso Al	(Si/Al) MOL	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) MOL	SBET (m ² /g)	SMZ (m ² /g)	SEXT (m ² /g)	VMZ (m ² /g)
ZSM-5 (80-100)	1,0	41,8	83,6	347	217,8	139,4	0,134

La Figura 13, muestra la isoterma de adsorción de dicha zeolita, empleando argón para el llenado de los poros a 87 K. Tal y como se aprecia en la figura, corresponde a una isoterma de adsorción tipo I según la IUPAC, dado que presenta microporosidad (tamaño de poro menor de 20 amstrong) a presiones relativas bajas de 0 a 0,2. También adsorbe a p/p_0 intermedias, debido a la mesoporosidad y adsorción multicapa de la superficie externa. Además, es posible apreciar algo de porosidad interparticular lo que hace que se genere el ciclo de histéresis (modo de llenado diferente al de vaciado) a presiones relativas elevadas de 0,8 a 1.

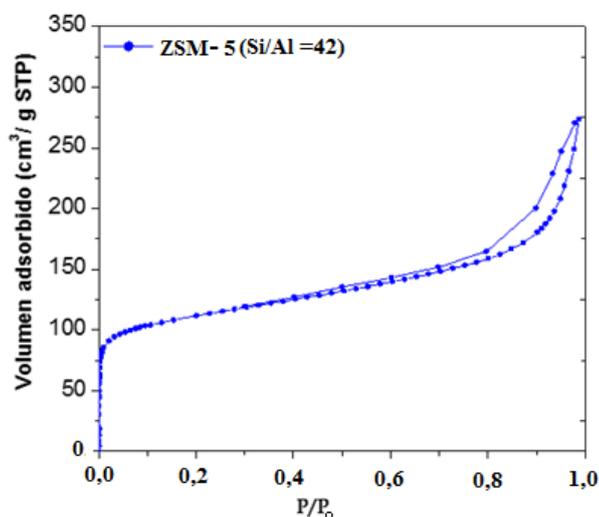


Figura 13. Isotherma de adsorción-desorción de Ar (87 K) de la zeolita ZSM-5.

Por otro lado en la Figura 14 se presenta la gráfica NL-DFT que permite determinar el tamaño de poro. En el caso de la zeolita ZSM-5 la mayor intensidad se aprecia para un diámetro de 5 amstrong, lo que indica que en su mayoría este material presenta microporosidad. También vez existe una mesoporosidad adicional en el intervalo de 40 a 70 amstrong.

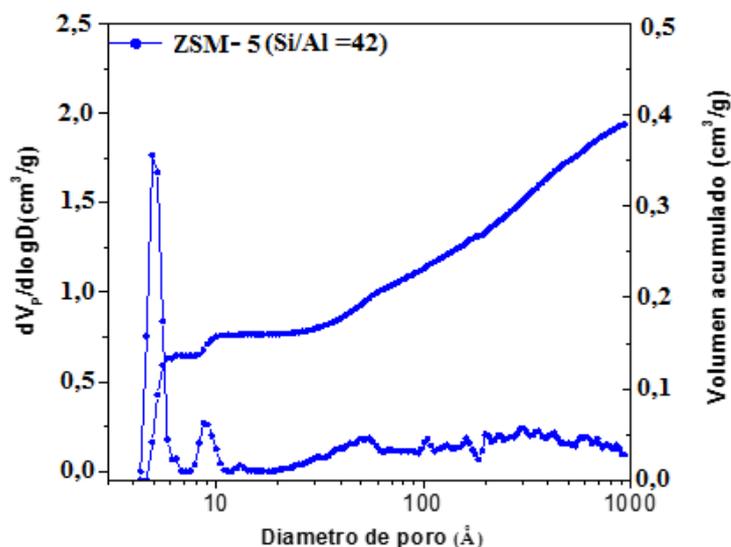


Figura 14. Gráfica NL-DFT

Por último para caracterizar esta zeolita se presenta el análisis de rayos X a alto ángulo. En la Figura 15 se puede ver que la ZSM5 comercial presenta una estructura cristalina tipo MFI, dado que las reflexiones principales se presentan a ángulos de 8 y 24 grados.

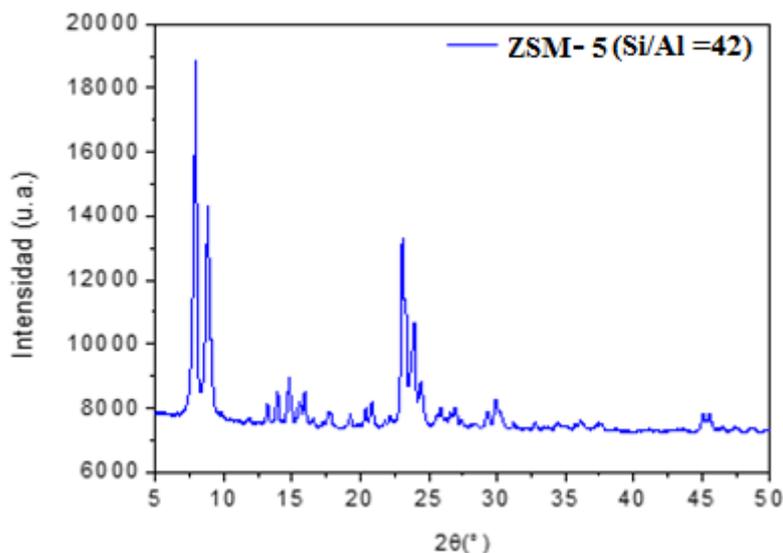


Figura 15. Análisis DRX de la ZSM-5 (Si/Al=42).

5.3 Distribución de productos de las reacciones de pirólisis

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a las diferentes reacciones de pirólisis térmica y catalítica de cada una de las biomásas (Los datos de reacción que han sido utilizados para estos cálculos aparecen reflejados en el apéndice).

5.3.1 Balances de materia

En primer lugar, en la Figura 16 se muestra la distribución de productos de cada una de las reacciones, donde los balances de materia han cerrado con un error medio de un 5%. Los valores normalizados respecto de la masa inicial de biomasa, han sido los empleados para estos cálculos.

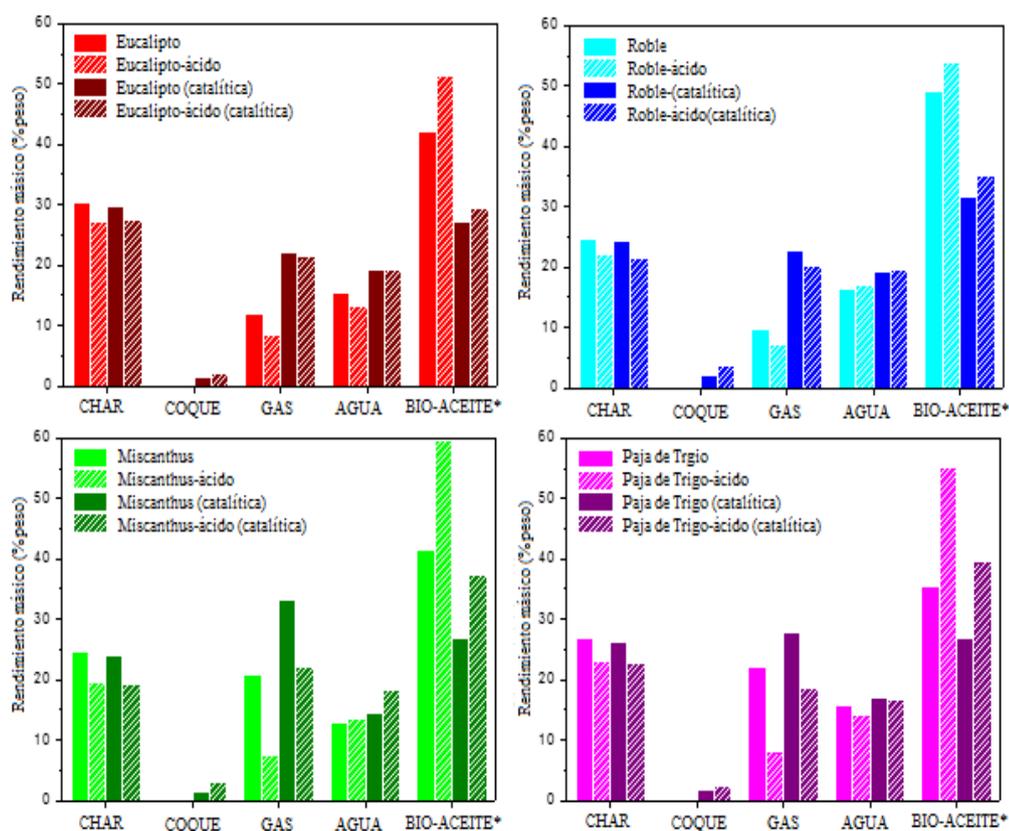


Figura 16. Distribución de productos de las reacciones de pirólisis.

Para poder obtener conclusiones de manera más sencilla, se comentarán por separado las diferencias existentes entre: la pirólisis térmica y catalítica, la biomasa lavada y sin lavar y el efecto de la naturaleza de la biomasa.

- Pirólisis térmica frente a catalítica

En primer lugar se ha analizado el efecto que tiene el uso de un catalizador, es decir las diferencias existentes entre la pirólisis térmica y la catalítica. Como se puede observar para todas las biomásas, el uso de un catalizador reduce la cantidad de bio-aceite dado que la presencia de este catalizador produce reacciones secundarias de descarboxilación, descarbonilación y deshidratación sobre los vapores de pirólisis, que hacen que parte del carbono y oxígeno que antes se encontraba en el bio-aceite ahora estén en la fracción gaseosa [32]. A consecuencia de estas reacciones, el contenido en oxígeno del bio-aceite es menor lo que le otorga un mayor poder calorífico.

Por otro lado, la presencia de catalizador no modifica la cantidad de Char generado, dado que éste se produce en la reacción primaria de pirólisis, quedando retenido en la primera zona del reactor, sin pasar al lecho catalítico. Finalmente un parámetro clave es la cantidad de coque depositado sobre el catalizador, dado que a pesar de no tener un elevado peso en el balance de materia, supone un porcentaje importante del rendimiento energético, de entre 2 y el 5% de la energía inicial de la biomasa.

- Lavado ácido de las biomásas

Si se estudia el efecto de aplicar un tratamiento ácido a las biomásas, se puede observar cómo la cantidad de bio-aceite aumenta al aplicar dicho tratamiento. Esta circunstancia se debe a que, como se ha comentado anteriormente, la biomasa posee ciertos metales, como el potasio, que actúan como catalizadores de descarbonilación y descarboxilación de los vapores de pirólisis. Por ello, cuando se aplica dicho proceso de lavado ácido de la biomasa se elimina esta materia mineral, y se aumenta el rendimiento a bio-aceite. Al mismo tiempo la eliminación de estos metales lleva consigo la reducción del Char generado, dado también se están eliminando metales que catalizan la reacción primaria de pirólisis, lo que tiene como consecuencia que una mayor parte del poder calorífico de la biomasa inicial vaya al bio-aceite.

- Diferentes biomásas

Por último, comparando la cantidad de bio-aceite producido al emplear una u otra biomasa, se observa que las herbáceas como la paja de trigo y el *Miscanthus* generan una menor cantidad de bio-aceite (antes de aplicar el tratamiento ácido) en comparación con el roble y el eucalipto. Esta circunstancia se atribuye a que el contenido en potasio de las biomásas herbáceas es bastante mayor que en el roble y el eucalipto, y, por lo tanto, se favorecen más

las reacciones de descarboxilación y descarbonilación que disminuyen el contenido en oxígeno del bio-aceite, pero al mismo tiempo también la cantidad del mismo. Este efecto desaparece al aplicar el tratamiento ácido, dado que se eliminan estos metales y, como resultado la cantidad de bio-aceite de las diferentes biomásas una vez aplicado este proceso es aproximadamente el mismo.

Por otro lado si se compara la cantidad de Char generado por las diferentes biomásas, se puede apreciar como las herbáceas producen una menor cantidad, circunstancia que se debe al menor porcentaje de lignina que tienen, dado que es de esta fracción a partir de la cual se produce la mayoría del Char.

5.3.2 Composición del Char

A continuación se muestra la tabla 7 la cual contiene el contenido en cenizas, el carbono fijo y la materia eliminada térmicamente de los distintos Char procedentes de las biomásas estudiadas. Estos valores se han obtenido mediante un análisis termogravimétrico del Char, en atmósfera inerte de argón para determinar la cantidad de materia volatilizada térmicamente, y en atmósfera de aire para calcular el contenido en cenizas (el carbono fijo se obtiene por diferencia entre el peso inicial de Char y la suma de las otras dos fracciones).

Destacar que, tal y como se comentó anteriormente, la cantidad y composición del Char no depende del catalizador. Por lo tanto, en este apartado sólo se han mostrado los resultados correspondientes a las reacciones térmicas.

Analizando los datos de la tabla 7, se puede observar que tal y como se esperaba el porcentaje de materia que se descompone térmicamente del Char es mucho menor que el de la biomasa de partida. Dado que esta materia ha ido a parar en su mayoría al bio-aceite. Por otro lado el % en peso de cenizas en el Char es más elevado debido a que todas las cenizas que había en la biomasa han permanecido en el Char. Este efecto desaparece en el caso de las biomásas que han sido lavadas con ácido, dado que en su mayoría las cenizas están compuestas por materiales inorgánicos, que han sido eliminados previamente con el tratamiento.

Tabla 7. Comparación del % en peso de las diferentes fracciones entre el Char y la biomasa de partida.

Muestra	% en peso de cada fracción (base seca)		
	Materia volatilizada térmicamente	Cenizas	Carbono Fijo
Eu (biomasa)	74,7	1,8	23,5
Eu-ac (biomasa)	80,4	0,1	19,6
Eu (Char)	19,1	6,3	74,7
Eu-ac (Char)	24,5	1,1	74,4
MIS (biomasa)	77,4	2,5	20,1
MIS-ac (biomasa)	85,3	1,5	13,2
MIS (Char)	17,7	10,2	72,1
MIS (Char)	19,4	8,1	72,5
PT (biomasa)	75,4	4,5	20,1
PT-ac (biomasa)	83,1	3,7	13,2
PT (CHAR)	16,5	17,5	66,1
PT-ac (CHAR)	18,8	15,2	65,9
Ro (biomasa)	80,0	0,3	19,7
Ro-ac (biomasa)	81,4	0,1	18,5
Ro (Char)	19,0	2,0	79,0
Ro-ac (Char)	19,2	0,9	79,9

En la tabla 8 se presenta la composición elemental y el poder calorífico superior del Char y de las biomásas de partida. Es posible observar que los distintos Chars tienen un contenido en Carbono más elevado mientras que la cantidad de oxígeno presente es menor que en la biomasa de partida. Estos valores hacen que el poder calorífico del Char por kilogramo de biomasa seca sea más elevado que el de la biomasa. Por lo tanto, uno de los principales puntos para mejorar la eficiencia del proceso es disminuir la cantidad de Char generado, que tal y como se aprecia en la Figura 13 se consigue mediante la aplicación del tratamiento ácido. Por otro lado la proporción de Char que no se consiguiera evitar podría emplearse como fuente de energía para generar el calor que es necesario suministrar al reactor de pirólisis, mejorando de este modo la economía del proceso [33].

Tabla 8. Composición elemental y poder calorífico del Char.

Muestra	(% en peso de cada elemento)					Poder calorífico superior (MJ/kg biomasa seca)
	C	H	N	S	O	
Eu (biomasa)	50,3	5,8	0,1	0,0	41,9	20,1
Eu-ac (biomasa)	50,7	6,0	0,1	0,0	43,0	20,3
Eu (Char)	78,1	2,7	0,2	0,0	12,7	29,0
Eu-ac (Char)	79,2	3,0	0,3	0,0	16,4	29,4
MIS (biomasa)	47,6	5,7	0,2	0,0	44,0	18,8
MIS-ac (biomasa)	48,0	5,8	0,2	0,0	44,4	19,0
MIS (Char)	78,4	3,2	0,3	0,0	8,0	30,1
MIS-ac (Char)	76,5	3,1	0,3	0,0	11,9	29,0
PT (biomasa)	45,6	5,6	0,5	0,0	43,7	17,9
PT-ac (biomasa)	47,4	5,8	0,5	0,0	42,8	18,9
PT (CHAR)	71,3	2,8	0,6	0,0	7,9	27,0
PT-ac (CHAR)	72,1	3,0	0,7	0,0	8,9	27,4
Ro (biomasa)	49,2	5,9	0,0	0,0	44,4	19,5
Ro-ac (biomasa)	49,1	6,0	0,0	0,0	44,8	19,5
Ro (Char)	84,0	3,1	0,1	0,0	10,8	31,8
Ro-ac (Char)	82,4	3,2	0,5	0,0	13,0	31,2

5.3.3 Análisis del gas

En la Figura 17 se muestra el análisis de la fracción gaseosa obtenida en cada uno de los ensayos de pirólisis realizados. Estos valores vienen dados como tanto por ciento en peso de cada compuesto respecto del total de biomasa alimentado. Tal y como era de esperar si se comparan las reacciones catalíticas con las correspondientes reacciones térmicas, se puede observar un aumento en la cantidad de gases generado, ya que como se explicó anteriormente los centros ácidos de la zeolita promueven reacciones secundarias de craqueo de los vapores de pirólisis, que en su gran mayoría generan CO y CO₂. Al mismo tiempo, si se estudia el efecto de aplicar el tratamiento ácido se puede ver cómo la eliminación de metales como el potasio hace que disminuyan estas reacciones, y por lo tanto la cantidad de estos gases sea menor en las biomásas lavadas, hecho que mismo explica que las biomásas herbáceas generen una mayor cantidad de gases dado que el contenido en potasio es más alto que en el caso del eucalipto y el roble. Comentar, que la cantidad de hidrógeno producida en las diferentes reacciones, es tan baja que no es posible apreciarla en el la Figura 17.

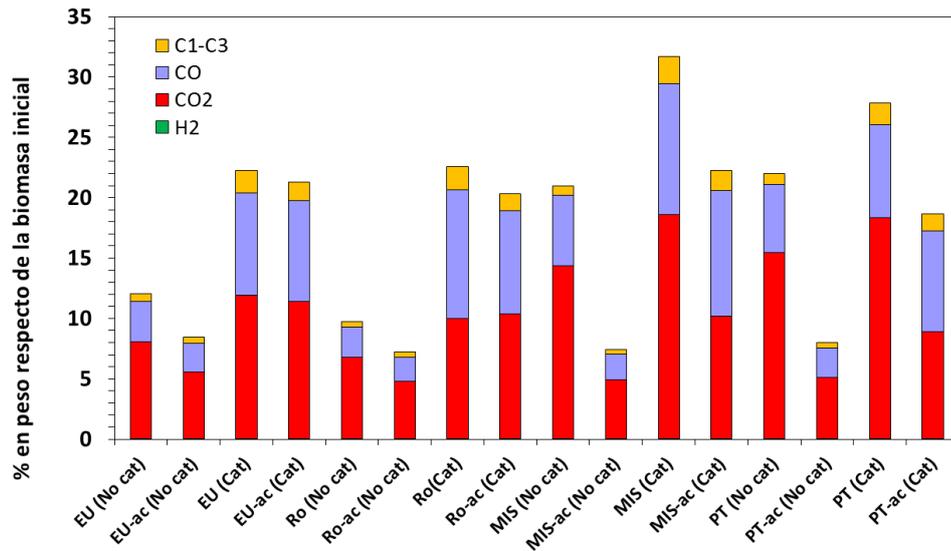


Figura 17. Composición gaseosa de las diferentes biomosas.

5.3.4 Análisis del bio-aceite

En este apartado se presentan los datos correspondientes al análisis de los diferentes bio-aceites.

En primer lugar, en la Figura 18 aparece reflejada la composición elemental (C, H, N, O) de los distintos bio-aceites de pirólisis. En esta figura, se observa que la zeolita está produciendo la desoxigenación del bio-aceite, dado que, el contenido en oxígeno de los bio-aceites catalíticos es aproximadamente un 10 % menor que el de las respectivas fracciones producidas en las reacciones térmicas.

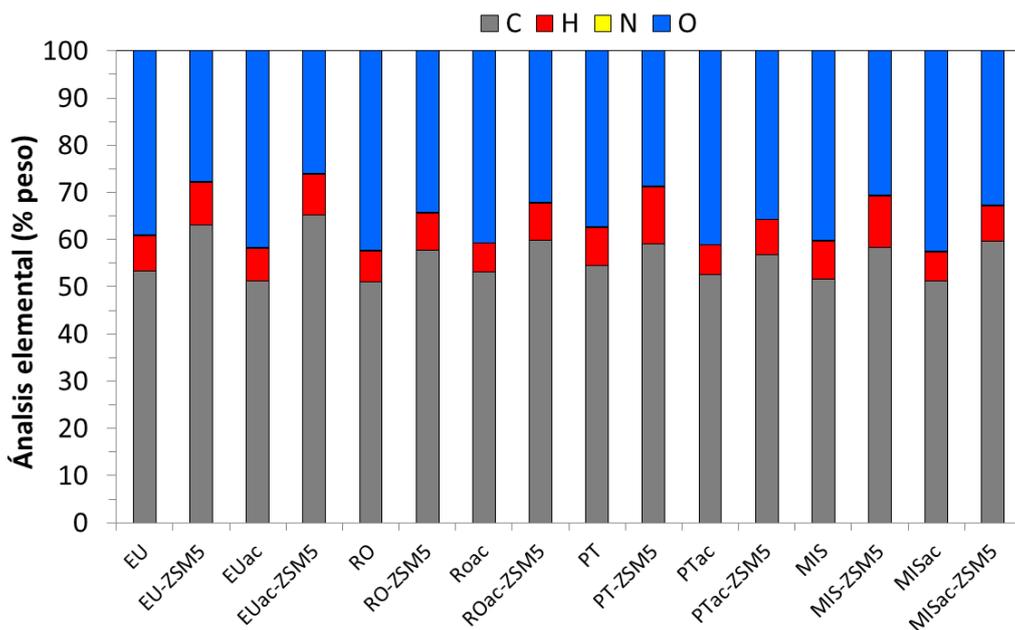


Figura 18. Composición elemental de los bio-aceites

A continuación en la Figura 19, aparece reflejado el tanto por ciento en peso de oxígeno de la biomasa inicial, que ha ido a parar a agua, CO y CO₂ en las reacciones térmicas, es decir la selectividad en el mecanismo de desoxigenación. Observándose, que el tratamiento ácido de la biomasa aumenta la cantidad de oxígeno eliminado mediante la deshidratación, con respecto a las reacciones de descarbonilación y descarboxilación. Este hecho se debe a, que como se ha mencionado previamente, estas dos últimas reacciones se ven favorecidas por los metales inorgánicos como el potasio. Al ser eliminados mediante el tratamiento ácido, se minimizan las reacciones de descarbonilación y la descarboxilación, disminuyendo al mismo tiempo la selectividad de desoxigenación de estas vías.

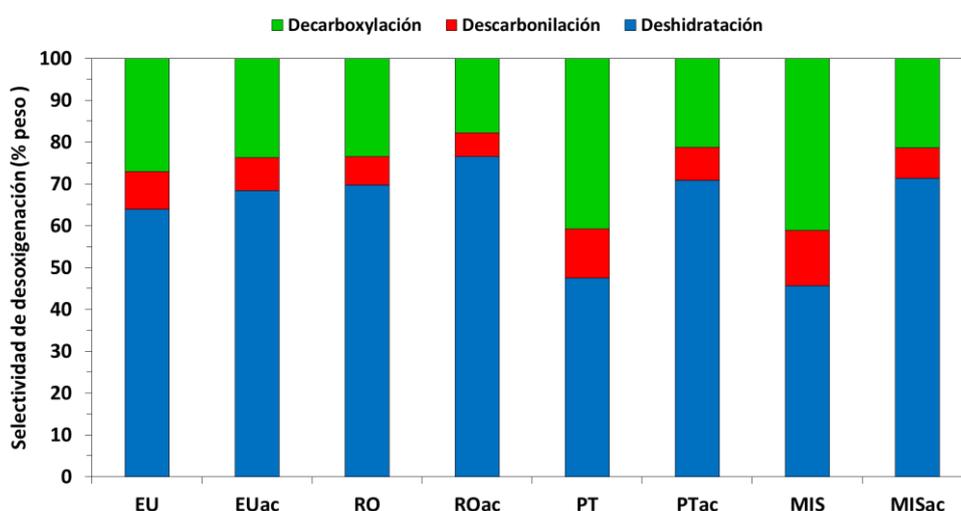


Figura19. Rutas de desoxigenación de la biomasa.

Por otro lado en la Figura 20, aparecen representadas las selectividades de las tres rutas de desoxigenación, de las reacciones catalíticas. Para ello se han tomado como valores de referencia el % de oxígeno eliminado en las respectivas reacciones térmicas, restándose estos valores a la cantidad de oxígeno eliminado por cada ruta, en las reacciones catalíticas. En base a estos datos se puede observar que los centros ácidos de la zeolita favorecen la vía de la descarbonilación, con respecto a la reacción térmica. Este hecho no es propicio desde el punto de vista energético, dado que en el caso de la descarbonilación (CO), se está perdiendo rendimiento energético (ver anexo 8.3).

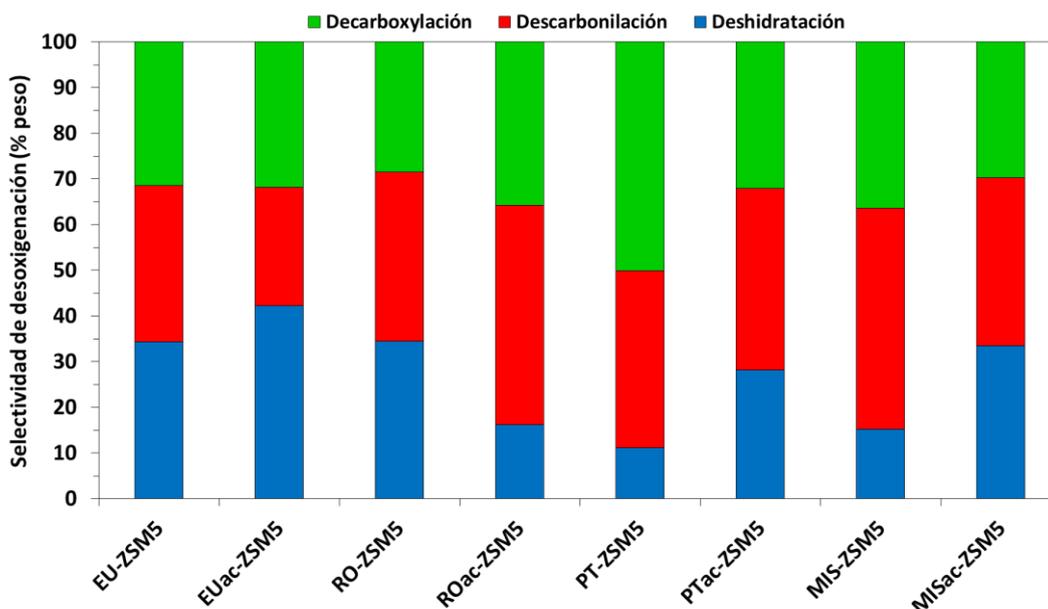


Figura 20. Selectividad de desoxigenación de las reacciones catalíticas, tomando como referencia las térmicas.

Otro de los estudios que se ha realizado al bio-aceite ha consistido en evaluar como varía la relación H/C y O/C (gráfico de Van Krevlen) de los distintos bio-aceites de pirólisis, así como la comparación con las respectivas biomásas de partida. Se ha tomado como valor de objetivo la relación H/C y O/C del petróleo, cuyo valor es de 2,1 y 0,02 respectivamente [34].

En base a la Figura 21, se puede decir que todos los bio-aceites de pirólisis tienen unos ratios de H/C y O/C, más similares al petróleo que sus respectivas biomásas de partida. Al mismo tiempo, tal y como cabía esperar, los bio-aceites procedentes de pirólisis catalítica presentan la menor relación O/C dado que el contenido en oxígeno, es más bajo como consecuencia de las reacciones de desoxigenación generadas por los centros ácidos de la zeolita.

Otra tendencia interesante que se observa, es que los bio-aceites procedentes de biomásas que han sido lavadas con ácido, presentan una menor relación H/C que los bio-aceites producidos a partir de biomásas que no han recibido este tratamiento. Este efecto, tal y como se ha comentado anteriormente, se debe a que al aplicar este proceso de acidificación se están eliminando metales como el potasio que generaban reacciones de descarboxilación y descarbonilación. Por ello al haber menor contenido en estos metales se reducen estas reacciones, lo que tiene como consecuencia un mayor contenido en carbono, que a su vez produce el decrecimiento de la relación H/C. Esta diferencia se observa mejor en las biomásas herbáceas donde el contenido en este tipo de metales es más alto que en el roble y el eucalipto.

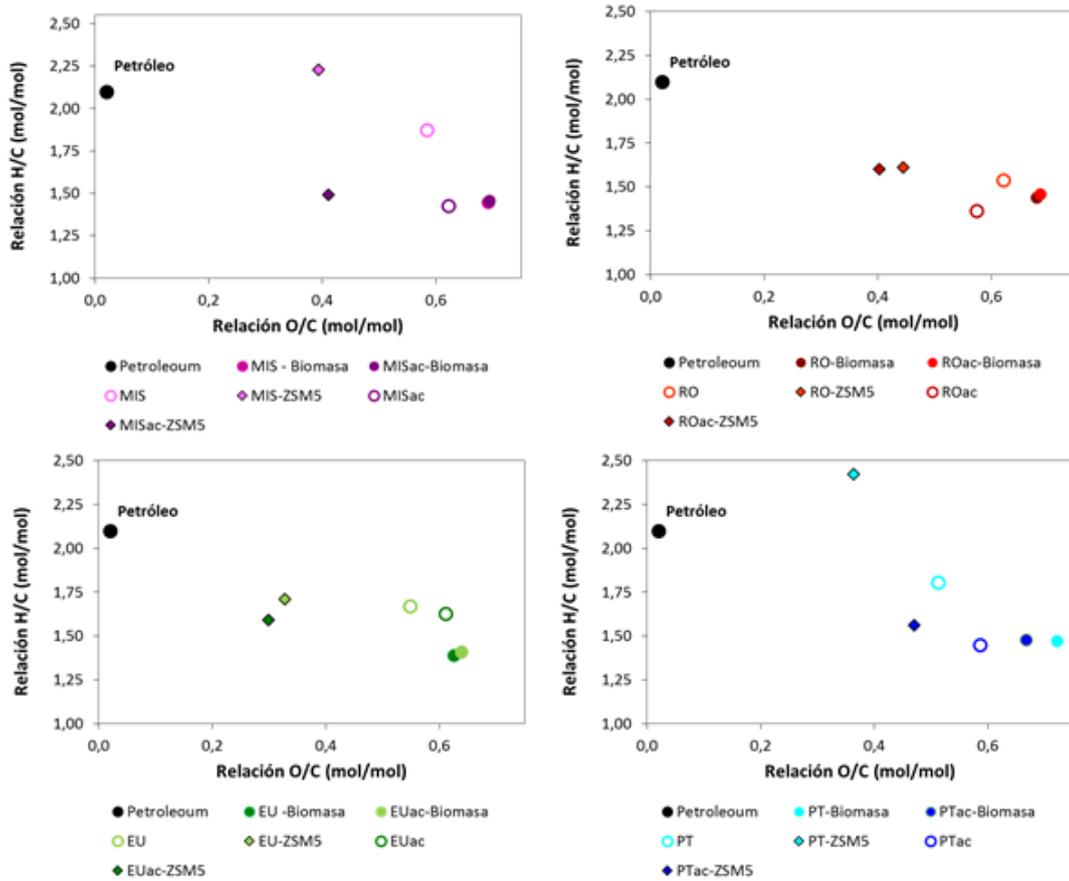


Figura 21. Relación H/C y O/C de las diferentes biomásas.

Para tener una evaluación más realista de la eficiencia del proceso, se ha estudiado cómo varía el rendimiento energético del bio-aceite, en función del contenido en oxígeno del mismo. Dicho rendimiento energético se ha definido, como el porcentaje de energía química que tiene el bio-aceite respecto de la contenida inicialmente en la biomasa. De manera matemática se representan en la Figura 23, los datos obtenidos a partir de la ecuación 2.

$$\% \text{Rendimiento energético del bio-aceite} = \frac{\text{kJ energía en el Bio-aceite}}{\text{kJ energía en la biomasa}} * 100 \quad [2]$$

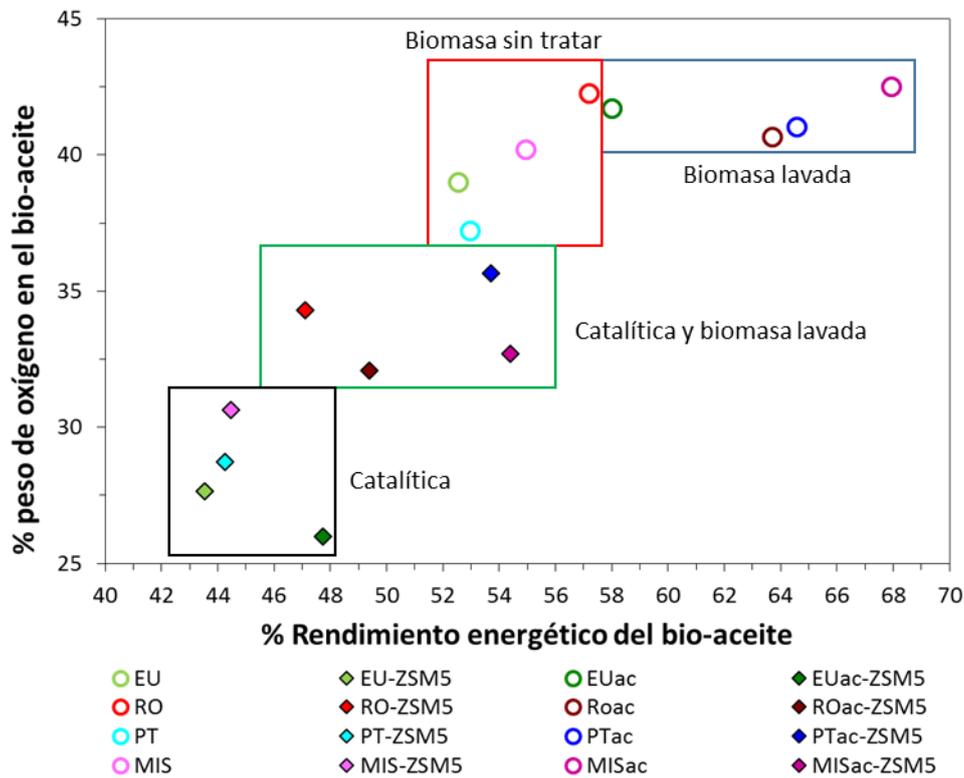


Figura 22. Rendimiento energético del bio-aceite frente a la concentración en oxígeno.

En base a los parámetros de eficiencia citados en los objetivos (Proyecto CASCATBEL), los datos más prometedores son aquellos que presentan en torno a un 50-60% de rendimiento energético, y un contenido en oxígeno de entre el 30 y 40% en peso. Siendo los valores que mejor se ajustan a estas características los bio-aceites procedentes de las reacciones de pirólisis catalítica de paja de trigo, miscanthus y roble, las cuáles han recibido el tratamiento con ácido nítrico previo. De entre estas 3 reacciones, el bio-aceite que presenta mejores resultados es el procedente del miscanthus, dado que conserva aproximadamente el mismo rendimiento energético que la paja de trigo, pero con la ventaja de poseer un contenido en oxígeno similar al del roble. Por otro lado en la Figura 22, se observan dos tendencias, la primera es que mediante el tratamiento ácido se consigue aumentar el rendimiento energético del bio-aceite, debido a la eliminación de metales inorgánicos que catalizaban la reacción hacia una mayor producción de gases. El segundo efecto que se aprecia es que el empleo de la ZSM-5, disminuye el contenido en oxígeno respecto de las reacciones térmicas, dado que se favorecen reacciones secundarias de descarboxilación, descarbonilación y deshidratación.

Finalmente se han estudiado los diferentes compuestos orgánicos que están presentes en el bio-aceite, mediante análisis con CG-MS, siendo los resultados obtenidos los

representados en la Figura 23. Los diferentes compuestos que están presentes en el bio-aceite han sido clasificados atendiendo a las siguientes familias: ácidos carboxílicos (AC), aldehídos (ALD), alcoholes (ALC), cetonas y ésteres (CET & EST), furanos (FUR), aminas y amidas (AMN & AMD), aromáticos oxigenados (AR(O)), hidrocarburos aromáticos (AR), azúcares (AZÚ) y un grupo representativo que no ha sido identificado, denominado desconocidos (DES).

Como se puede observar en la Figura 23, en los bio-aceites procedentes de pirólisis térmica a partir de biomásas de residuos forestales, que no han recibido el tratamiento ácido, los grupos más representativos son los aromáticos oxigenados, azúcares (levoglucosan) y ácidos carboxílicos (ácido acético). En cambio, los bio-aceites que provienen de biomásas herbáceas, están mayoritariamente constituidos por aromáticos oxigenados, ácidos, cetonas y ésteres, siendo a su vez el contenido en azúcares de tan sólo un 5 % en peso.

Otro efecto a tener en cuenta, es que el tratamiento ácido modifica la composición del bio-aceite, siendo este cambio más pronunciado en las biomásas herbáceas, debido al alto contenido en elementos catalíticos (K y Ca). Es por ello que los bio-aceites generados a partir de biomásas que han recibido el tratamiento ácido presentan un mayor contenido en azúcares (entorno a un 45% en peso), que en aromáticos oxigenados, ácidos carboxílicos, cetonas y ésteres.

Finalmente, los bio-aceites de pirólisis catalítica están en su mayor parte formados por compuestos aromáticos oxigenados. Tomando valores desde el 38% (MIS-ZSM5) al 44% (EU-ZSM5) para las biomásas sin lavar, y desde un 25% (PTac-ZSM5) al 43% (EUac-ZSM5) para las biomásas lavadas. Si se comparan estos valores con los de los bio-aceites procedentes de pirólisis térmica, se puede observar que el incremento en el contenido de compuestos aromáticos oxigenados en los bio-aceites catalíticos, se ve compensado por una disminución en el contenido de azúcares. Este hecho lleva a pensar que los centros ácidos de la zeolita transformarían azúcares como el levoglucosan en compuestos aromáticos oxigenados. Este mismo efecto pero en menor proporción, se puede apreciar si se evalúan las biomásas sin lavar (presencia de elementos catalíticos), donde el contenido en azúcares es menor que en las biomásas lavadas.

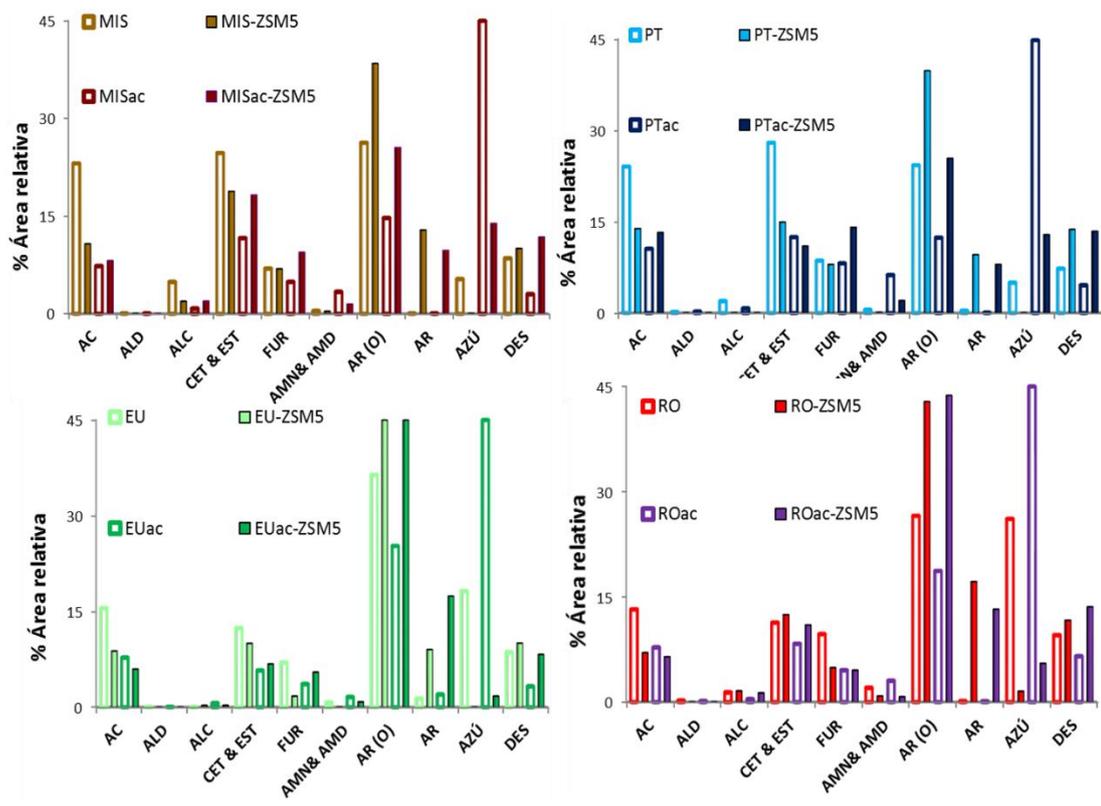


Figura 23. Área relativa de los compuestos orgánicos del bio-aceite.

6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

En base a los resultados obtenidos a partir de los diferentes experimentos realizados, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El tipo de biomasa a utilizar influye directamente sobre los rendimientos energéticos obtenidos durante el proceso de pirólisis. Así, las biomásas herbáceas con un mayor contenido en metales alcalinos y alcalinotérreos en su materia mineral producen menos bio-aceite, viéndose favorecidas las reacciones de descarbonilación y descarboxilación.
- El pre-tratamiento de las biomásas mediante lavado con disolución acuosa de HNO_3 ha resultado efectivo en la eliminación de los metales catalíticamente activos (K, Na y Ca).
- La pirólisis de las muestras de biomásas pre-tratadas han dado lugar a una mayor producción de bio-aceite en detrimento de la producción de gas y char, especialmente en el caso de las biomásas herbáceas. Sin embargo, este bio-aceite presenta un mayor contenido en oxígeno debido al menor grado de desoxigenación de los vapores primarios.
- La utilización de la zeolita ZSM-5 dio lugar a una serie de reacciones secundarias sobre sus centros ácidos, tales como un mayor grado de craqueo y desoxigenación de los vapores primarios liberados por la biomasa. La desoxigenación ocurre mediante reacciones de descarboxilación, descarbonilación y deshidratación, dando lugar a una menor producción de bio-aceite.
- El bio-aceite obtenido catalíticamente presenta en su composición un mayor porcentaje de compuestos aromáticos y aromáticos oxigenados, lo que repercute en un mayor poder calorífico y un menor contenido en oxígeno.

6.2 Recomendaciones

- Analizar otros parámetros del bio-aceite, como la viscosidad, el pH, las curvas de destilación...
- Estudiar el efecto de diferentes catalizadores sobre las distintas biomásas utilizadas.
- Evaluar en profundidad el aprovechamiento y valorización de subproductos como el char y el gas, que contienen hasta el 44 y 14 % de la energía inicialmente contenida en la biomasa, mejorando así la economía del proceso.
- Realizar el escalado del proceso utilizando los sistemas catalíticos que den lugar a los mejores resultados experimentales a escala de laboratorio en cuanto a rendimiento y contenido en oxígeno del bio-aceite obtenido.

7. Bibliografía

- [1] <http://www.eia.gov/> [En línea]. [Citado 3 Octubre 2015].
- [2]. Bowyer, C., et al. The GHG emissions intensity of bioenergy: Does bioenergy have a role to play in reducing Europe's GHG emissions? Institute for European Environmental Policy (IEEP). London : s.n., 2012.
- [3]. Myhre, G., et al. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley Stocker. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2013, 8.
- [4]. http://ec.europa.eu/europe2020/index_en.htm. [En línea]. [Citado 3 Octubre 2015].
- [5]. http://ec.europa.eu/clima/policies/g-gas/index_en.htm [En línea]. [Citado 3 Octubre 2015].
- [6]. www.epa.gov [En línea]. [Citado 3 Octubre 2015].
- [7]. http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=73,1&_dad=portal&_schema=PORTAL [En línea]. [Citado 3 Octubre 2015].
- [8]. <http://www.greenfacts.org/en/biofuels/l-2/1-definition.htm> [En línea]. [Citado 3 Octubre 2015].
- [9]. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. Limayena, A. and Ricke, S. C. s.l. : Progress in Energy and Combustion Science, 2012, Vol. 38, pp. 449-467.
- [10]. An overview of the chemical composition of biomass. Vassilev, S. V., et al. 5, s.l. : Fuel, 2010, Vol. 89, pp. 913-933.
- [11]. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. van der Stelt, M. J. C., et al. 9, s.l. : Biomass and Bioenergy, 2011, Vol. 35, pp. 3748-3762
- [12]. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Toor, Saqib Sohail, Rosendahl, Lasse and Rudolf, Andreas. 5, s.l. : Energy, 2011, Vol. 36, pp. 2328-2342.

- [13]. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. Kumar, Ajay, Jones, David D. and Hanna, Milford A. s.l. : Energies, 2009, Vol. 2, pp. 556-581.[
- [14]. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Bridgwater, A. V. s.l. : Biomass and Bioenergy, 2012, Vol. 38, pp. 68-94.
- [15]. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. Bertero, M., de la Puente, G. and Sedran, U. s.l. : Fuel, 2012, Vol. 95, pp. 263-271.
- [16]. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils. Vispute, T. P., et al. 1222, s.l. : Science, 2010, Vol. 330
- [17]. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. Mortensen, P. M., et al. 1-2, s.l. : Applied Catalysis A, 2011, Applied Catalysis, Vol. 407, pp. 1-19.
- [18]. 29. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. French, R. and Czemik, S. 1, s.l. : Fuel Processing Technology, 2010, Vol. 91, pp. 25-32
- [19]. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis. Triantafyllidis, K. S., et al. s.l. : Micro. Meso. Materials, 2007, Vol. 99, pp. 132-139.
- [20]. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. Serrano, D. P., Escola, J. M. and Pizarro, P. s.l. : Chemical Society Reviews, 2013, Vol. 42, pp. 4004-4035.
- [21]. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review. Asadieraghi, M., Wan Daud, W. M. A. and Abbas, H. F. 21, s.l. : RSC Advances, 2015, Vol. 46
- [22]. European Union Seventh Framework Programme (FP7/ 2007-2013) under grant agreement n°604307 (CASCATBEL project).
- [23]. "Production of ketones from pyroligneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. Mansur, D., et al. s.l. : Fuel, 2013, Vol. 103, pp. 130-134.
- [24]. "Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides. Shen, W., et al. s.l. : Journal of Catalysis, 2012, Vol. 286, pp. 248-259.

- [25]. Pore-expanded SBA-15 sulfonic acid silicas for biodiesel synthesis. Dacquin, J. P., et al. s.l. : Chemical Communications, 2012, Vol. 48, pp. 212-214.
- [26]. Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP)A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton Technical Report NREL/TP-510-42619.
- [27]. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. Channiwala, S. A. and Parikh, P. P. s.l. : Fuel, 2002, Vol. 81, pp. 1051-1063
- [28]. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. s.l. : Energy & Fuels, 2006, Vol. 20, pp. 848-889.
- [29]. K. Raveendran, A. Ganesh, and K. Khilar, Fuel, 1995, **74**, 1812–1822.
- [30]. M. R. Nimlos, S. J. Blanksby, G. B. Ellison, and R. J. Evans, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, **66**, 3–27.
- [31]. hhv gases <http://webbook.nist.gov/chemistry/> [En línea]. [Citado 28 Octubre 2015].
- [32]. The effect of zeolite ZSM-5 catalyst deactivation during the upgrading of biomass-derived pyrolysis vapours. Horne, P. A. and Williams, P. T. 1, 1995, Vol. 34, pp. 65-85.
- [33]. Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels. Lappas, Angelos A., et al. 3, s.l. : WIREs Energy and Environment, 2012, Vol. 1, pp. 285-297.
- [34]. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin. A critical review. Azadi, P., et al. s.l.: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, Vol. 21, pp. 506-523.

8. Apéndice

8.1 Balances de materia

Tabla 9. Balances de materia para las reacciones térmicas, con el bio-aceite en base libre de agua (bio-aceite*).

Biomasa	Gas	Char	Bio-aceite*	H ₂ O	Coque	TOTAL
EU	12,0	30,2	42,1	15,5	0,0	100,0
EUac	8,4	27,0	51,3	13,1	0,0	100,0
Ro	9,7	24,8	48,9	16,4	0,0	100,0
Roac	7,2	21,2	54,3	17,1	0,0	100,0
PT	21,9	26,9	35,3	15,7	0,0	100,0
PTac	8,0	22,6	55,2	14,0	0,0	100,0
MIS	20,9	24,5	41,4	13,0	0,0	100,0
MISac	7,4	19,4	59,6	13,4	0,0	100,0

Tabla 10. Balances de materia para las reacciones catalíticas con el bio-aceite en base libre de agua (bio-aceite*).

Biomasa	Gas	Char	Bio-aceite*	H ₂ O	Coque	TOTAL
EU-ZSM5	22,0	30,2	27,0	19,1	1,4	100,0
EUac-ZSM5	21,4	27,0	29,6	19,5	2,2	100,0
Ro-ZSM5	20,2	24,8	32,7	20,0	2,0	100,0
Roac-ZSM5	22,5	21,2	33,7	19,0	3,4	100,0
PT-ZSM5	33,5	26,9	23,1	14,8	1,5	100,0
PTac-ZSM5	18,6	22,6	39,4	16,7	2,5	100,0
MIS-ZSM5	33,0	24,5	26,6	14,3	1,4	100,0
MISac-ZSM5	22,1	19,4	37,2	18,2	2,9	100,0

8.2 Análisis del bio-aceite

Tabla 11. Contenido en agua del bio-aceite y composición elemental del mismo (base libre de agua), para las reacciones térmicas.

Biomasa	% Agua	C	H	N	S	O	TOTAL
EU	26,9	53,4	7,4	0,1	0,0	39,0	100,0
EUac	20,4	51,2	6,9	0,1	0,0	41,7	100,0
Ro	25,2	51,1	6,6	0,1	0,0	42,3	100,0
Roac	24,0	53,2	6,0	0,1	0,0	40,7	100,0
PT	30,8	54,4	8,2	0,1	0,0	37,2	100,0
PTac	20,3	52,5	6,3	0,1	0,0	41,0	100,0
MIS	23,9	51,6	8,1	0,1	0,0	40,2	100,0
MISac	18,4	51,3	6,1	0,1	0,0	42,5	100,0

Tabla 12. Contenido en agua del bio-aceite y composición elemental del mismo (base libre de agua), para las reacciones catalíticas.

Biomasa	% Agua	C	H	N	S	O	TOTAL
EU-ZSM5	41,4	63,2	9,0	0,2	0,0	27,6	100,0
EUac-ZSM5	39,7	65,2	8,7	0,2	0,0	26,0	100,0
Ro-ZSM5	38,0	57,8	7,8	0,2	0,0	34,3	100,0
Roac-ZSM5	36,0	59,8	8,0	0,2	0,0	32,1	100,0
PT-ZSM5	39,1	59,2	11,9	0,2	0,0	28,7	100,0
PTac-ZSM5	29,8	56,8	7,4	0,1	0,0	35,7	100,0
MIS-ZSM5	35,0	58,4	10,8	0,2	0,0	30,6	100,0
MISac-ZSM5	32,9	59,7	7,4	0,2	0,0	32,7	100,0

8.3 Vías de desoxigenación de la biomasa a través de CO, CO₂ y H₂O

Tabla 13. % en peso de desoxigenación de las biomazas, a través de la deshidratación (H₂O), descarbonilación (CO) y descarboxilación (CO₂).

Reacción	H2O	CO	CO2	Total
EU	32,9	4,6	13,9	51,4
EU-ZSM5	39,4	11,1	19,9	70,4
EUac	27,1	3,1	9,4	39,6
EUac-ZSM5	40,2	11,2	19,3	70,6
Ro	33,9	3,3	11,4	48,6
Ro-ZSM5	41,3	11,2	17,5	70,0
Roac	35,3	2,6	8,2	46,0
Roac-ZSM5	39,1	14,1	16,8	70,0
PT	30,4	7,5	26,0	63,8
PT-ZSM5	32,4	14,4	35,0	81,7
PTac	29,0	3,2	8,7	40,9
PTac-ZSM5	34,5	11,0	15,0	60,6
MIS	26,8	7,8	24,1	58,7
MIS-ZSM5	29,6	16,6	30,8	76,9
MISac	27,6	2,8	8,3	38,8
MISac-ZSM5	37,5	13,7	17,1	68,3

En la Figura 24, se compara el rendimiento energético que pierde el bio-aceite mediante las tres vías de desoxigenación (descarbonilación, descarboxilación y deshidratación). Viéndose que la ruta más desfavorable es la pérdida de oxígeno a través de la descarbonilación, dado que se está eliminando un átomo de carbono por cada uno de oxígeno, mientras que en la descarboxilación se pierde un átomo de carbono por cada dos de oxígeno. Por otro lado si se compara la deshidratación con la descarbonilación, se observa que esta primera es más

favorable dado que el peso de un átomo de carbono es 6 veces mayor que el de una molécula de hidrógeno, por lo tanto la cantidad de energía consumida para eliminar un átomo de oxígeno es menor.

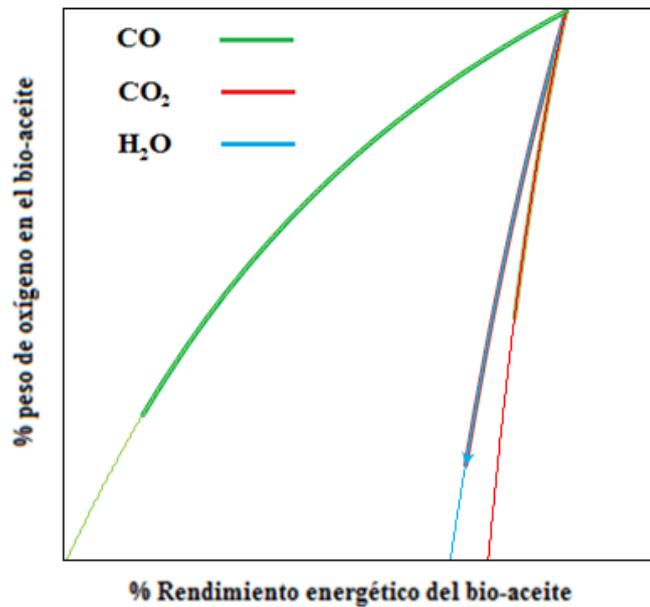


Figura24. Rendimiento energético de las tres vías de desoxigenación.

8.4 Relación molar H/C y O/C del bio-aceite

Tabla 14. Relación molar de H/C y O/C de las distintos bio-aceites de pirólisis, tomando como referencia el petróleo.

Reacción	Bio-aceite H/C (mol/mol)	Bio-aceite O/C (mol/mol)
Petróleo	2,1	0,0
EU	1,7	0,6
EU-ZSM5	1,7	0,3
EUac	1,6	0,6
EUac-ZSM5	1,6	0,3
Ro	1,5	0,6
Ro-ZSM5	1,6	0,5
Roac	1,4	0,6
Roac-ZSM5	1,6	0,4
PT	1,8	0,5
PT-ZSM5	2,4	0,4
PTac	1,5	0,6
PTac-ZSM5	1,6	0,5
MIS	1,9	0,6
MIS-ZSM5	2,2	0,4
MISac	1,4	0,6
MISac-ZSM5	1,5	0,4

8.5 % peso de oxígeno en el bio-aceite frente al rendimiento energético (%)

Tabla 15. Concentración de oxígeno (% peso) en el bio-aceite, frente al rendimiento energético del bio-aceite respecto de la energía inicial de la biomasa.

Reacción	% en peso de oxígeno en el bio-aceite	Rendimiento energético (%)
EU	39,0	52,6
EU-ZSM5	27,6	43,5
EUac	41,7	58,0
EUac-ZSM5	26,0	47,8
Ro	42,3	57,2
Ro-ZSM5	34,3	47,1
Roac	40,7	63,7
Roac-ZSM5	32,1	49,4
PT	37,2	53,0
PT-ZSM5	28,7	44,3
PTac	41,0	64,6
PTac-ZSM5	35,7	53,7
MIS	40,2	54,9
MIS-ZSM5	30,6	44,5
MISac	42,5	67,9
MISac-ZSM5	32,7	54,4