

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES DE
SEGUNDA GENERACIÓN A PARTIR DE
BIOMASA DE ORIGEN LIGNOCELULÓSICO**

TESIS DOCTORAL

ALBERTO VESES RODA

Instituto de Carboquímica (CSIC)
Miguel Luesma Castán 4
50018 Zaragoza, España
Tel: (+34) 976 733977
Fax: (+34) 976 733318

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES DE
SEGUNDA GENERACIÓN A PARTIR DE
BIOMASA DE ORIGEN LIGNOCELULÓSICO**

Memoria presentada en el marco del Programa de Doctorado de Energías Renovables y Eficiencia Energética, cuyo órgano responsable es el Instituto Mixto CIRCE, para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza por:

Alberto Veses Roda

Zaragoza, 2016

Directores:

Dr. Tomás García Martínez

Dr. Ramón Murillo Villuendas

Los doctores **D. Tomás García Martínez** y **D. Ramón Murillo Villuendas**, Investigadores Científicos del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria de Tesis Doctoral titulada:

“PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES DE SEGUNDA GENERACIÓN A PARTIR DE BIOMASA DE ORIGEN LIGNOCELULÓSICO”,

Correspondiente al trabajo realizado por el Ingeniero Químico D. Alberto Veses Roda, ha sido realizada bajo su dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de acuerdo con el proyecto de Tesis Doctoral aprobado a fecha de 1 de Febrero de 2011 por el órgano responsable del programa de doctorado al que se encuentra adscrita, autorizando así su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firman este certificado en Zaragoza, a 13 de Septiembre de 2016

Fdo: Dr. Tomás García Martínez

Fdo: Dr. Ramón Murillo Villuendas

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de Tesis Tomás y Ramón por darme esta oportunidad y confiar en mí, y por la ayuda y dedicación mostrada desde el primer día. Me habéis ayudado no sólo a crecer profesionalmente sino también en el aspecto personal, gracias.

A Luismi, por haber accedido a ser mi tutor en la Universidad y por todos estos años en los que siempre he podido contar con él.

Mi más sincero agradecimiento también a todas las personas que han sido parte del Grupo de Investigaciones Medioambientales del Instituto de Carboquímica y que me han facilitado las cosas desde el primer día que empecé a trabajar con ellos. Gracias por vuestro apoyo y predisposición para contar con vosotros para cualquier cosa. Especialmente, me gustaría destacar y agradecer la ayuda, dedicación e implicación directa que han tenido Juan Daniel, Begoña, Neus, Enrique, José Manuel, Marisol, Isa y María.

A todo el personal que ha ido pasando por el ICB y ha favorecido el buen ambiente de trabajo durante mi estancia: personal investigador y becarios, administración, conserjería, servicio de análisis, personal de mantenimiento y limpieza...todos, gracias por todas las facilidades que me habeis mostrado.

A mis amigos. Especialmente a los componentes del grupo de Poker McLovin, por todos los buenos momentos tanto dentro como fuera del ICB. A mis amigos del LoCarL, los de toda la vida, son muchos los años que llevamos juntos y sin vosotros no sería lo mismo. Y a mis amigos IQ's, porque ha merecido la pena empezar este camino con vosotros.

A mi madre, por toda la ayuda que he necesitado siempre, y a mi hermano, por haber podido contar con él siempre que lo he necesitado.

Y a Natalia, por todos los buenos momentos, por tu apoyo siempre que lo he necesitado y porque todo es más fácil a tu lado.

RESUMEN

El aumento global de la demanda de energía junto con la inminente reducción de las reservas de combustibles fósiles y el grave impacto ambiental producido por su uso, han derivado en el desarrollo de nuevas tecnologías para obtener combustibles líquidos a partir de la biomasa de tipo lignocelulósico. A diferencia del petróleo, estos biocombustibles presentan un elevado contenido de oxígeno, convirtiéndolos en incompatibles con las infraestructuras actuales. Hoy en día, existen varias tecnologías enfocadas en la mejora de estos biocombustibles, siendo los procesos de copirólisis de biomasa con promotores plásticos, la pirólisis catalítica *in situ* y el craqueo catalítico de sus vapores, tres de las técnicas que están presentando unos resultados prometedores y cuya investigación se encuentra en un estado creciente.

Así, en el trabajo expuesto en esta memoria se aborda no sólo el grave problema medioambiental causado por la extracción y el uso de los combustibles fósiles, sino también otros de igual importancia relativos a la disposición y valorización energética de varios residuos como los neumáticos fuera de uso o la biomasa residual forestal como alternativa a la producción de un combustible líquido. Estos nuevos combustibles líquidos, deben ser capaces de minimizar dichos impactos negativos en el medioambiente así como satisfacer las exigencias marcadas en las presentes infraestructuras energéticas para cumplir con las expectativas fijadas a medio plazo por la UE en las que se pretende incorporar los biocombustibles líquidos al mercado.

Para hacer frente a dicho objetivo, se han planteado tres estrategias diferentes que engloban: (i) el proceso de copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso; (ii) el proceso integrado de pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste, en los que se incluyen materiales de tipo mineral como la sepiolita, la bentonita o la atapulgita, residuos industriales como el *red mud*, o materiales de tipo calcáreo como la caliza calcinada o la dolomía calcinada; y (iii) el craqueo catalítico de los vapores del bioaceite como una segunda etapa del proceso de mejora del bioaceite a través de zeolitas de tipo ZSM-5. Dichas zeolitas han sido sometidas a varios procesos de síntesis para crear por una parte, redes secundarias mesoporosas que permitan mejorar la accesibilidad y el transporte molecular en las mismas y aumentar así su potencial catalítico y, por otra, para incorporar diferentes metales a las mismas, de manera que estos nuevos puntos activos junto con los sitios ácidos *Brønsted* ya presentes en la estructura cristalina de la zeolita, puedan llegar a producir un bioaceite con mejores prestaciones.

El desarrollo de dichas estrategias, se ha llevado a cabo en diferentes instalaciones experimentales en las cuales se ha realizado a su vez la puesta a punto y el mantenimiento, para obtener y mantener unas condiciones experimentales óptimas. Dichas instalaciones comprenden plantas a escala de laboratorio equipadas con reactores de lecho fijo, así como una instalación a escala piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin que ha permitido obtener unos resultados más representativos en vistas a aplicaciones industriales.

El trabajo de investigación llevado a cabo ha permitido obtener biocombustibles líquidos de mejor calidad en comparación con los procedentes del proceso convencional de pirólisis de biomasa lignocelulósica. Dichas mejoras se ven reflejadas principalmente en la obtención de un bioaceite que presenta menor acidez, menor contenido de oxígeno, y por tanto mayor poder calorífico, y mayor estabilidad a lo largo del tiempo. Adicionalmente, se ha conseguido aumentar notablemente el contenido en compuestos aromáticos ligeros, llegando a obtenerse valores máximos no antes reportados en la literatura.

Por otra parte, las fracciones sólidas y gaseosas obtenidas en el proceso fueron analizadas en profundidad y, a través de un estudio basado en diferentes ciclos de pirólisis y regeneración del catalizador a partir de su combustión, ha sido posible integrar el proceso de una manera sencilla que a su vez, permite generar electricidad neta una vez cubiertas las necesidades del proceso.

Así, los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral confirman el gran potencial que tienen dichas estrategias para su futura implantación.

LISTA DE PUBLICACIONES

El presente trabajo de investigación titulado “Producción de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa de origen lignocelulósico” se presenta como Tesis Doctoral como compendio de publicaciones, tal y como establece el Capítulo III del reglamento sobre Tesis Doctorales de la Universidad de Zaragoza publicado en el BOUZ 1-14 de 10 de enero de 2014.

En concreto, la Tesis es un compendio de 7 artículos científicos con unidad temática, publicados en revistas científicas cuyo índice de impacto se encuentra incluido en la relación de revistas del *Journal of Citations Reports* (JCR). Las referencias completas de los artículos que constituyen el cuerpo de la tesis se incluyen a continuación:

- I. Martínez JD, Veses A, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, Puy N, Artigues A, Bartrolí J, García T. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology* 2014; 119: 263–271.
- II. Veses A, Aznar M, López JM, Callén, Murillo R, García T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an Auger reactor using low cost materials. *Fuel* 2015; 141: 17–22.
- III. Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, Callén MS, Murillo R, García T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an Auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour Technol.* 2014; 162: 250–258.
- IV. Veses A, Aznar M, Callén MS, Murillo R, García T. An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties. *Fuel* 2016; 181: 430–437.
- V. Veses A, Puértolas B, Callén MS, García T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mat* 2015; 209: 189–196.

- VI. Puértolas B, Veses A, Callén MS, García T, Mitchell S, Pérez-Ramírez J. Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics. *ChemSusChem* 2015; 8: 3283–3293.
- VII. Veses A, Puértolas B, López JM, Solsona B, Callén MS, García T. Promoting the deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *ACS Sustainable Chem. Eng* 2016; 4: 1653–1660.

La estructura de la Tesis sigue las pautas establecidas en el artículo 20 de dicho reglamento. En concreto, incluye los siguientes contenidos:

- a) La presente página inicial en la que se especifica que la Tesis es un compendio de trabajos científicos previamente publicados, con su referencia completa.
- b) Una memoria en la que se incluye una introducción general donde se presentan los trabajos y se justifica la unidad temática. También, se especifican los objetivos de la investigación, las aportaciones del doctorando, la metodología llevada a cabo y un resumen con los resultados más destacados y las conclusiones finales obtenidas.
- c) Un anexo, en el que se adjunta una copia de cada uno de los trabajos publicados.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1 Situación actual.....	1
1.2 Biomasa residual lignocelulósica	5
1.3 Proceso de pirólisis de biomasa	6
1.3.1 Influencia de la celulosa, lignina y hemicelulosa en el proceso de pirólisis	7
1.3.2 Reactores de pirólisis	9
1.4 Biochar	12
1.5 Gas de pirólisis.....	13
1.6 Bioaceite	14
1.6.1 Propiedades	14
1.6.2 Aplicaciones.....	17
2. PROCESOS DE MEJORA DEL BIOACEITE.....	26
2.1 Estrategia I: copirólisis de biomasa y promotores de tipo plástico	30
2.1.1 Neumáticos fuera de uso	33
2.1.2 Copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso.....	34
2.2 Estrategia II: pirólisis catalítica	38
2.2.1 Integración del proceso auto-térmico.....	44
2.3 Estrategia III: Procesos <i>ex situ</i>	48
2.3.1 Zeolitas.....	48
2.3.2 Craqueo catalítico con zeolitas.....	52
3. OBJETIVOS	61
3.1 Objetivo principal.....	61
3.1.1 Procesos <i>in situ</i>	61
3.1.2 Procesos <i>ex situ</i>	62
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	64
4.1 Materias primas utilizadas	64
4.1.1 Biomasa.....	64
4.1.2 Neumáticos fuera de uso	65
4.2 Catalizadores	66
4.2.1 Transportadores de calor para el proceso <i>in situ</i> de pirólisis catalítica	66
4.2.2 Zeolitas.....	67

4.3 Instalaciones experimentales	68
4.3.1 Termobalanza.....	68
4.3.2 Reactor de lecho fijo para el proceso de copirólisis de biomasa y NFU	69
4.3.3 Reactor de tipo tornillo sin fin.....	71
4.3.4 Reactor de lecho fluidizado.....	77
4.3.5 Reactor de lecho fijo para el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.....	79
4.4 Técnicas de caracterización	82
4.4.1 Caracterización del bioaceite	82
4.4.2 Caracterización de la fracción gaseosa.....	85
4.4.3 Caracterización de la fracción sólida.....	85
4.4.4 Caracterización de los catalizadores	86
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
5.1 Procesos de mejora <i>in situ</i>	89
5.1.1 Copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso.....	90
5.1.2 Pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste.....	95
5.2 Procesos de mejora <i>ex situ</i>	104
5.2.1 Papel de diferentes especies metálicas soportadas en zeolitas ácidas tipo ZSM-5.....	105
5.2.2 Zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada. Interacción entre las propiedades ácidas y estructurales en el proceso de formación de aromáticos.	108
5.3.3 Papel de diferentes especies metálicas soportadas en zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada.....	113
6. CONCLUSIONES	117
7. BIBLIOGRAFÍA	121
ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS.....	140
ANEXO II: INFORME DE CONTRIBUCIÓN	257

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Rendimientos típicos de los productos según distintas variantes de pirólisis de biomasa lignocelulósica (pirólisis rápida, pirólisis intermedia, pirólisis lenta, gasificación y torrefacción). Los valores de las diferentes fracciones están representados en % en peso.	7
Tabla 2. Diferencias en la composición (celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos) entre los residuos forestales y los residuos agrícolas.	9
Tabla 3. Comparación de diferentes tecnologías de pirólisis de biomasa atendiendo a los rendimientos obtenidos en el proceso de pirólisis de biomasa y las posibilidades de aplicación en cuanto a las condiciones de operación y escalado.	9
Tabla 4. Propiedades de los líquidos de pirólisis de biomasa y del gasóleo pesado.	15
Tabla 5. Propiedades de los líquidos de pirólisis de biomasa en comparación con otros combustibles comerciales convencionales como el diésel y la gasolina.	16
Tabla 6. Elementos principales de líquidos de pirólisis de biomasa.	16
Tabla 7. Composición típica de la fracción acuosa del bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa.	21
Tabla 8. Comparación entre los procesos de craqueo catalítico <i>in situ</i> y los procesos de craqueo catalítico <i>ex situ</i>	28
Tabla 9. Evolución de la producción de plásticos en millones de toneladas por año desde el año 2004 hasta el año 2014 tanto a nivel europeo como a nivel mundial.	31
Tabla 10. Valores obtenidos en el laboratorio del análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la biomasa lignocelulósica y de los neumáticos fuera de uso (NFU).	35
Tabla 11. Caracterización del líquido obtenido en la pirólisis de biomasa y de neumáticos fuera de uso.	36
Tabla 12. Caracterización de la biomasa proporcionada por Biebro S.L y AFPURNA S.L.	65
Tabla 13. Caracterización de los NFU suministrados por AMSA.	66
Tabla 14. Fracción orgánica obtenida para cada uno de los experimentos llevados a cabo tras la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica en un reactor tipo tornillo sin fin a escala piloto. A modo de comparación se incluyen los resultados obtenidos en el test no catalítico realizado con arena como transportador de calor. Los valores corresponden a los % en peso de dicha fracción una vez separados de la fase acuosa mediante un proceso de centrifugación-decantación.	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Distribución de las diferentes fuentes de energía primaria en España. (b) Distribución de las diferentes fuentes de energía primaria a nivel mundial. (c) Distribución de la energía por sectores a nivel mundial.....	2
Figura 2. Evolución del número de publicaciones en revistas científicas internacionales desde el año 2000 en relación al proceso de pirólisis de biomasa.....	4
Figura 3. Pérdida de masa normalizada y velocidad de descomposición con la temperatura de la biomasa lignocelulósica, en concreto de madera de pino. Los tres componentes mayoritarios (lignina, celulosa y hemicelulosa) se encuentran representados por líneas discontinuas de color azul, morado y verde respectivamente.....	8
Figura 4. Representación gráfica del estado de la tecnología de pirólisis de biomasa frente al atractivo del mercado.....	10
Figura 5. Distintas configuraciones de reactores para la pirólisis de biomasa. En orden de izquierda a derecha en la parte superior: reactor de lecho fluidizado burbujeante, reactor de lecho fluidizado circulante. En la parte inferior: reactor de tornillo sin fin.....	10
Figura 6. Principales aplicaciones de los bioaceites.....	18
Figura 7. Comparación entre las refinerías de petróleo actuales y las biorefinerías.....	19
Figura 8. Esquema de una futura biorefinería a partir de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de biomasa y la posible aplicación de los productos obtenidos.....	20
Figura 9. Diferencias entre la mezcla física de bioaceite y diésel (izquierda) y la mezcla bioaceite y diésel a través de un agente emulsificador (derecha).....	22
Figura 10. Representación de los problemas asociados con la inyección de bioaceites en motores alternativos. Inyector nuevo (Izquierda). Inyector usado tras 10 h con bioaceite (centro). Inyector usado tras 10 h con diésel (derecha).....	24
Figura 11. Propuesta para proceso de mejora del bioaceite en cascada que implica el proceso de pirólisis catalítica en un primer paso seguido de un proceso de craqueo catalítico <i>ex situ</i> . La ruta 1 implica el transporte de la fracción volátil liberada en el reactor catalítico <i>in situ</i> de una manera directa al reactor catalítico <i>ex situ</i> . La ruta 2 implica la condensación de la fracción volátil liberada en el reactor catalítico <i>in situ</i> y el posterior transporte hacia el reactor catalítico <i>ex situ</i>	29
Figura 12. Evolución del número de publicaciones en revistas científicas internacionales desde el año 2000 de los procesos de pirólisis catalítica <i>in situ</i> (A) y del craqueo catalítico de los vapores del bioaceite con zeolitas (B).....	30
Figura 13. Esquema del proceso de pirólisis catalítica con transportador de calor.....	47
Figura 14. Representación gráfica de la red estructural de zeolitas tipo ZSM-5.....	51
Figura 15. Ejemplos de reacciones tipo que tienen lugar en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.....	53
Figura 16. Biomasa-astilla de pino (AFPURNA, S.L) antes de ser sometida al proceso de molienda y tamizado.....	64
Figura 17. NFU suministrado por AMSA S.A tras la separación del entramado metálico y tras haber sido sometido a un proceso de trituración.....	65
Figura 18. Esquema de la termobalanza SETARAM TGDTA-92.....	69
Figura 19. Instalación de lecho fijo diseñada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.....	70
Figura 20. Esquema de la instalación equipada con un reactor de lecho fijo utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.....	70
Figura 21. Planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y de NFU.....	72
Figura 22. Esquema de la planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y de NFU.....	72

Figura 23. Tolvas de alimentación de materias primas de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.	73
Figura 24. Depósito de recogida de sólidos de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.	74
Figura 25. Tornillo sin fin del reactor de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.	74
Figura 26. Condensadores (izquierda) y depósito de recogida del bioaceite (derecha) de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.	75
Figura 27. Expansores instalados en la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.	76
Figura 28. Quemador de llama auxiliar situado a la salida de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.	76
Figura 29. Planta piloto equipada con un reactor de lecho fluidizado utilizada para llevar a cabo los procesos de pirólisis y combustión.	77
Figura 30. Esquema de la planta piloto equipada con un reactor de lecho fluidizado utilizada para llevar a cabo los procesos de pirólisis y combustión.	77
Figura 31. Instalación equipada con un reactor de lecho fijo utilizada para llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.	79
Figura 32. Esquema de la Instalación equipada con un reactor de lecho fijo utilizada para llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.	80
Figura 33. Sistema de alimentación del bioaceite utilizado para llevar a cabo el posterior craqueo catalítico de sus vapores.	81
Figura 34. Sistema de recogida de los gases no condensables producidos en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.	82
Figura 35. Resultados obtenidos tras el proceso de copirólisis de biomasa y NFU en un reactor lecho fijo.	93
Figura 36. Resultados obtenidos tras el proceso de copirólisis de biomasa y NFU en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.	94
Figura 37. Esquema de la estrategia propuesta para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste.	96
Figura 38. Resultados obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.	102
Figura 39. Resultados obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica/combustión con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.	103
Figura 41. Representación de la producción de aromáticos en función de la superficie externa de las zeolitas.	109
Figura 42. Representación de la producción de aromáticos en función de los centros ácidos de <i>Brønsted</i> totales.	110
Figura 43. Representación de la producción de aromáticos en función de los centros ácidos de <i>Brønsted</i> accesibles en la superficie mesoporosa.	110
Figura 44. Representación de la evolución de la formación de aromáticos y los centros ácidos de <i>Brønsted</i> accesibles en la superficie mesoporosa después de 4 ciclos consecutivos de craqueo-regeneración del catalizador.	111
Figura 45. Resultados obtenidos tras el proceso de craqueo catalítico con zeolitas jerárquicas en un reactor de lecho fijo para la mejora de los bioaceites obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.	112
Figura 46. Resultados obtenidos tras el proceso de craqueo catalítico con zeolitas jerárquicas con diferentes cationes impregnados (1% en peso) en un reactor de lecho fijo para la mejora de los bioaceites obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.	116

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Acrónimos:

AT	Tratamiento alcalino con NaOH
AW	Tratamiento ácido con HCl
BTX	Benceno, Tolueno y Xileno
CEN	Organismo europeo de normalización
CHP	Producción combinada de calor y electricidad
DHO	Deshidroxigenación catalítica a alta presión
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier de moléculas sonda
GC/MS	Cromatografía gases/masas
GC-MS-MS	Cromatografía de gases/masas-masas
HAPs	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
IEA	Agencia estatal de la Energía International
MFI	Acrónimo del inglés Mobil-five type zeolites
MCM	Acrónimo del inglés Mobile Crystalline Material
NFU	Neumáticos fuera de uso
PC	Poder Calorífico
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
PE	Polietileno
PID	Controlador proporcional, integral, derivativo
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
KF	Método <i>Karl-Fischer</i>
SBA	Universidad de Santa Bárbara
TAN	Número de acidez total
TDC	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétricos
TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
TPO	Oxidación a temperatura programada
UE	Unión Europea
XRD	Difracción de rayos X
ZSM-5	Acrónimo del inglés <i>Zeolite Socony-Mobil # 5</i>

Abreviaturas:

c_B	centros ácidos de <i>Brønsted</i> ($\mu\text{mol/g}$)
c_L	centros ácidos de <i>Lewis</i> ($\mu\text{mol/g}$)
S_{BET}	Área superficial calculada aplicando la ecuación BET (m^2/g)
S_{meso}	Área de la superficie mesoporosa (m^2/g)
V_{MESO}	Volumen de mesoporos (cm^3/g)
V_{MICRO}	Volumen de microporos (cm^3/g)

1. Introducción general

1.1 Situación actual

Es de conocimiento general que los combustibles fósiles tales como el carbón, el gas natural y el petróleo, son la mayor fuente de producción de energía primaria en la actualidad. Según apunta la agencia estatal de la energía (IEA) [1], los datos referentes a los últimos años muestran que, dichas materias primas, conforman aproximadamente el 75% de las fuentes de energía primaria en España (ver Figura 1.a). Éstas, a su vez, acaparan el 80 % de las fuentes de energía utilizadas a nivel mundial para dicho fin (ver Figura 1.b), lo que representa aproximadamente el 70 % del total de las emisiones de efecto invernadero. Este hecho implica un gran riesgo para la sociedad actual y futura ya que, tanto la extracción como la utilización de dichos combustibles, lleva asociado un grave impacto medioambiental. Todo ello, unido con el creciente aumento de la demanda de la energía [1][2] y las limitaciones en cuanto a disponibilidad de dichos combustibles fósiles, representa una amenaza que precisa de una solución sostenible.

Por otra parte, dentro de los diferentes sectores energéticos existentes, el sector transporte y el sector eléctrico resultan ser los más demandados y cuyo peso en la sociedad ha ido aumentando año tras año hasta alcanzar unas cifras significativas superando el 70% en los últimos años (ver Figura 1.c). Para mantener dicha demanda, dichos sectores adquieren una total dependencia en la utilización de los combustibles líquidos procedentes del petróleo como fuente de energía. Si bien se han estudiado diferentes alternativas a dichos combustibles líquidos para la producción de energía, actualmente no existe una fuente de energía alternativa que sea capaz de abordar dicha demanda a un precio competitivo y minimizando el impacto medioambiental que se produce.

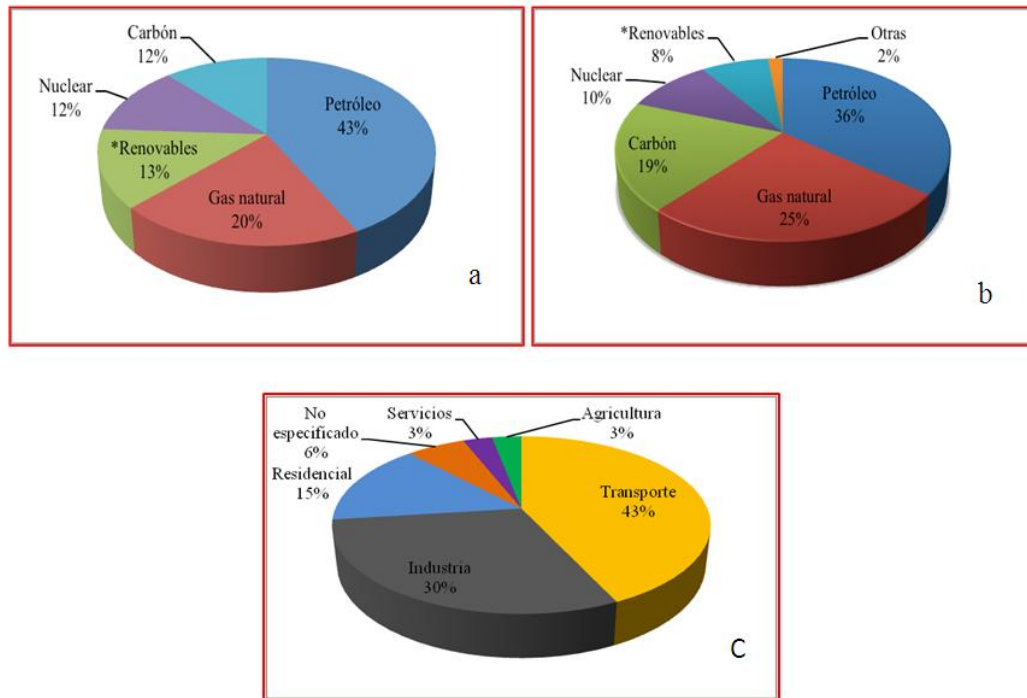


Figura 1. (a) Distribución de las diferentes fuentes de energía primaria en España. (b) Distribución de las diferentes fuentes de energía primaria a nivel mundial. (c) Distribución de la energía por sectores a nivel mundial. Fuente: IEA, datos referentes a los informes de los últimos años [3].

Ante esta problemática, se ha planteado la utilización de la biomasa como fuente de energía renovable en la producción de combustibles líquidos, si bien es cierto que su utilización supone un gran desafío debido a que las instalaciones actuales están diseñadas para el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, es de gran interés afrontar y superar el reto de su implantación y mayor propagación ya que, no sólo se reduciría el impacto medioambiental asociado al uso de los combustibles fósiles sino también, porque la biomasa está distribuida de una manera más uniforme sobre la superficie de la tierra, y su explotación podría realizarse mediante la implantación de tecnologías a menor escala con menores inversiones de capital. Adicionalmente, hay que sumar los intentos de la Unión Europea para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en los que se pretende promover el uso de los biocombustibles fijando que un 20% de la energía total sea de origen renovable para el año 2020 [4].

Dentro de los biocombustibles líquidos que se pueden obtener a partir de la biomasa cabe resaltar dos tipos: los biocombustibles de primera generación y los de segunda generación. Los biocombustibles de primera generación son aquellos obtenidos utilizando como materias primas cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana, entre los cuales destaca el biodiésel o el bioetanol. Estos biocombustibles de primera generación no se pueden considerar como una solución al problema de sostenibilidad planteado, ya que tienen que hacer frente a diferentes cuestiones de alto impacto social, como son la gran competencia con el mercado

alimenticio y el impacto negativo que supone su obtención sobre la biodiversidad, debido al consumo en exceso de dos recursos naturales básicos como son la tierra de cultivo y el agua. Hasta la fecha, no muchas empresas han comercializado este tipo de combustibles y su escalado continúa siendo una tarea compleja para alcanzar la producción demandada en las biorefinerías y para competir con la industria alimentaria.

Por otra parte, los biocombustibles de segunda generación son aquellos producidos a partir de biomasa lignocelulósica. Este tipo de biomasa se origina bien a partir de residuos agrícolas o forestales, bien de subproductos industriales. Por ello, su procesado implica directamente la desaparición de la competencia con el mercado alimenticio, así como el mínimo consumo de recursos naturales como son la tierra de cultivo y el agua. Además, su uso conlleva una reducción mayor de las emisiones de gases de efecto invernadero. Todo ello supone que la biomasa de tipo lignocelulósico pueda considerarse como una importante fuente de energía de carácter renovable [5] y que exista un interés creciente hacia su aprovechamiento energético en la producción de biocombustibles líquidos. Dentro de las distintas tecnologías existentes para la obtención de biocombustibles líquidos a partir de biomasa de origen lignocelulósico se puede diferenciar entre los procesos biológicos, principalmente basados en la hidrólisis-fermentación de biomasa para la obtención de bioetanol; y los procesos químicos, basados tanto en el proceso de gasificación para obtener gas de síntesis y posterior reacción de *Fischer-Tropsch* como en el proceso de pirólisis. Si bien todas estas tecnologías pueden jugar un papel importante en el aprovechamiento energético de la biomasa, en esta memoria de tesis me centraré exclusivamente en el proceso de pirólisis, cuyo desarrollo y aplicación industrial está avanzando de forma considerable durante los últimos años [6]. La pirólisis se presenta como una alternativa más atractiva que el resto de las tecnologías, debido a que además de un líquido pirolítico o bioaceite, se obtiene un biocombustible sólido y unos gases, que pueden ser utilizados no sólo para cubrir los requerimientos energéticos del proceso, sino también para la producción de electricidad. Conviene destacar que los bioaceites presentan una densidad de energía volumétrica que es al menos 5 veces mayor que la biomasa sólida, lo que permite que puedan ser almacenados y transportados de una manera mucho más sencilla. Este hecho es de gran importancia ya que permitiría impulsar la utilización de pequeñas instalaciones de pirólisis cercanas a los puntos de producción, o incluso móviles, de forma que se produjeran bioaceites que serían fácilmente transportados hasta grandes instalaciones para su posterior procesado.

Los primeros trabajos enfocados en el desarrollo del proceso de pirólisis de biomasa para la obtención de un biocombustible líquido con vistas a su aplicación como combustible datan del año 1974 y fueron llevados a cabo por *Finney y Garret* [7]. Años más tarde, *Garret y Mallan* [8] patentaron el primer diseño del proceso, el cual fue llevado a cabo experimentalmente llegando a producir cantidades cercanas al 40% en peso de un

biocombustible líquido. Sin embargo, dicho proceso no cumplió las expectativas poniendo en entredicho su viabilidad económica y la planta tuvo que cerrar debido a la falta de fondos [9]. Desde entonces, el interés renovado de los procesos de pirólisis de biomasa ha ido evolucionando, quedando patente expresamente en los numerosos trabajos publicados desde el año 2000 y su más que notorio crecimiento exponencial en los últimos años, especialmente a partir del año 2010 (ver Figura 2). En estos trabajos se han estudiado los diferentes aspectos de la pirólisis de la biomasa. Aspectos que van desde la utilización de distintos tipos de biomasa como materia prima, hasta el análisis, la utilización y la mejora de los productos obtenidos, ya sea para su futura aplicación como biocombustibles o como fuente de productos químicos.

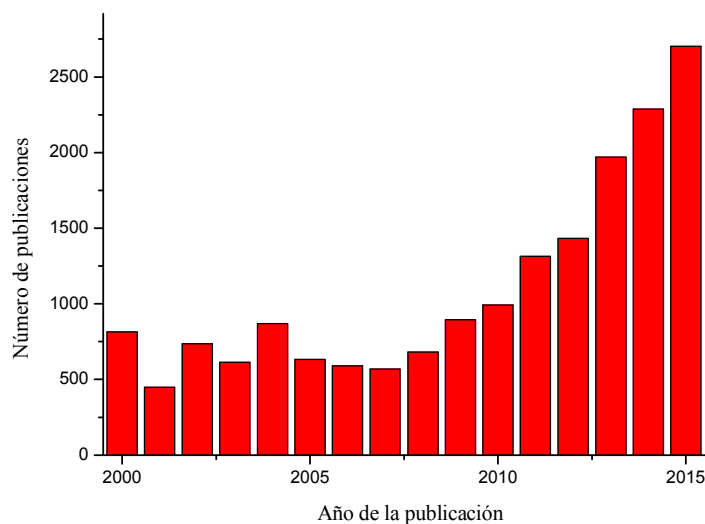


Figura 2. Evolución del número de publicaciones en revistas científicas internacionales desde el año 2000 en relación al proceso de pirólisis de biomasa.

Tal y como se expone en la literatura, merece la pena mencionar que, en cualquier caso, estos líquidos obtenidos tras el proceso de pirólisis sólo podrían presentar una solución parcial al problema expuesto, ya que posteriormente necesitan ser sometidos a un proceso de refinado adecuado que lleve a un biocombustible de segunda generación compatible con las actuales infraestructuras. En este sentido y dependiendo de las propiedades de los líquidos obtenidos tras el proceso de pirólisis y, en concreto, en caso de que los líquidos pirolíticos obtenidos presentaran miscibilidad con las actuales corriente de refinación o no, los procesos de refinado podrían ser realizados bien de forma conjunta con las corrientes de refinación en las actuales instalaciones o bien en biorefinerías especialmente diseñadas y construidas para este tipo de materias. Por todo esto, el uso del proceso de pirólisis de biomasa residual lignocelulósica para la producción de biocombustibles líquidos de segunda generación se ha fijado como un reto

tecnológico de la sociedad actual, donde todavía quedan numerosas dificultades tecnológicas que necesitan ser resueltas por la comunidad científica. Entre ellas, destaca la búsqueda de procesos sencillos que conduzcan a la producción de bioaceites estables y miscibles con las actuales corrientes de refinería, así como catalizadores que presenten un comportamiento estable en el refinado de los bioaceites que permitan la producción eficiente de biocombustibles compatibles con las actuales infraestructuras de generación de energía. En definitiva, materiales y procesos que permitan mejorar los presentes resultados en términos de eficiencia y calidad del producto obtenido.

1.2 Biomasa residual lignocelulósica

La biomasa de tipo lignocelulósica se puede definir como las plantas y los compuestos orgánicos derivadas de ellas, que contienen hemicelulosa, celulosa y lignina como compuestos mayoritarios. Normalmente, estos componentes estructurales, se agrupan conformando una proporción determinada en la biomasa: un 40-60% en peso de celulosa, un 20-40% en peso de hemicelulosa y un 10-25% en peso de lignina, dependiendo de la especie [10]. Asimismo, la biomasa lignocelulósica presenta otros componentes secundarios en menor proporción. Por una parte, pequeñas cantidades de extractivos, generalmente moléculas orgánicas como terpenos, ácidos grasos, ceras, proteínas, compuestos fenólicos e hidratos de carbono, y por otra, minerales, principalmente en forma de metales alcalinos y alcalinotérreos como potasio, calcio, sodio o magnesio [11][12]. El contenido de estos componentes minoritarios en la biomasa puede variar desde valores menores al 1% hasta valores del 15-25%, estos últimos alcanzados principalmente en residuos forestales y agrícolas [12].

El componente mayoritario, la celulosa, conforma el marco estructural de las células formando una larga cadena lineal polimérica responsable de la apariencia fibrosa de la biomasa. Es un polímero cristalino de glucosa de forma helicoidal en el que se repite la unidad $C_6H_{12}O_6$. La hemicelulosa es un polímero amorfo compuesto por cadenas más cortas de azúcares, hasta de cinco tipos diferentes, cuyo componente principal es el monómero de xilosa. La lignina es un polímero de elevado peso molecular y estructura no bien definida que cementa las fibras de celulosa y hemicelulosa, confiriéndoles una consistencia y estructura característica a los tejidos vegetales.

Una variante de este tipo de biomasa son los residuos de tipo forestal, que en sentido estricto se pueden definir como los restos del árbol (ramas, rabeón, hojas y fustes defectuosos) que quedan sobre la superficie del monte después del aprovechamiento maderable, claras y

clareos o como consecuencia de la construcción de caminos. Su utilización no solo resulta beneficiosa debido a las ventajas medioambientales que supone, sino que también conduce a la obtención de otros beneficios socioeconómicos como permitir la mejora de la regeneración y reforestación artificial aumentando el crecimiento y su calidad, abaratar todas las operaciones silvícolas, disminuir el riesgo de plagas e incendios, aumentar la capacidad de aprovechamiento ganadero y/o fomentar la creación de nuevos puestos de trabajo, especialmente en las zonas rurales. Por tanto, la utilización de la biomasa residual forestal en aplicaciones energéticas representa una buena oportunidad para la gestión sostenible forestal [13].

1.3 Proceso de pirólisis de biomasa

El proceso de pirólisis se puede definir como la degradación térmica de un determinado material a temperaturas moderadas, comprendidas entre 400 y 600°C, y en ausencia de oxígeno. Se trata de un proceso endotérmico que constituye la primera etapa tanto de la gasificación como de la combustión de combustibles sólidos [14]. Tras el proceso de pirólisis de biomasa, se obtienen tres fracciones en forma de líquido, sólido y gas. Los rendimientos a dichos productos, dependen tanto de la materia prima utilizada, como de las condiciones de operación y el diseño del proceso. Dependiendo de estas condiciones de operación se puede diferenciar entre la pirólisis convencional y la pirólisis rápida [15].

La pirólisis convencional, también conocida como pirólisis lenta o *slow pyrolysis*, centra su principal objetivo en la obtención de un producto sólido. Para alcanzar dicho objetivo, se utilizan tiempos de residencia altos (5-30 min) y rampas de temperatura claramente inferiores a las utilizadas en la pirólisis rápida. Este proceso lleva aplicándose durante décadas para la producción de carbón vegetal [15].

La pirólisis rápida, también conocida como *fast pyrolysis* o *flash pyrolysis*, tiene como principal objetivo obtener altos rendimientos a la fracción líquida, también denominada *bio-oil* o bioaceite. Para alcanzar este objetivo, este proceso se lleva a cabo normalmente a temperaturas comprendidas entre 500 y 600°C y fijando tiempos de residencia de los gases bajos. De esta manera, la materia prima es rápidamente calentada en ausencia de oxígeno, se volatiliza y se condensa rápidamente para evitar la aparición de reacciones secundarias indeseadas. De este modo, este proceso permite producir entre un 60-75% en peso de dicha fracción líquida, un 15-25% en peso de una fracción sólida, también conocida como residuo carbonoso, char o biochar, y un 10-20% en peso de una fracción gaseosa no condensable, dependiendo de la materia prima empleada [15]. Conviene mencionar que la mayoría de

procesos de pirólisis rápida llevan asociados unos costes adicionales ya que requieren un pre-tratamiento de la materia prima, que incluye básicamente un secado intensivo y un proceso de molienda de la misma para asegurar unos tamaños de partícula relativamente pequeños [16].

En la Tabla 1 se muestran, a modo de comparación, los rendimientos típicos de las fracciones obtenidas en función de las distintas variantes de pirólisis de biomasa y otros procesos de valorización de la misma estrechamente relacionados como la gasificación, o la torrefacción.

Tabla 1. Rendimientos típicos de los productos según distintas variantes de pirólisis de biomasa lignocelulósica (pirólisis rápida, pirólisis intermedia, pirólisis lenta, gasificación y torrefacción). Los valores de las diferentes fracciones están representados en % en peso.

Tecnología	Condiciones de operación	Líquido	Sólido	Gas
Rápida	~ 500°C, tiempo de residencia de los vapores corto ~ 1 s	75%	12 %	13%
Intermedia	~ 500 °C, tiempo de residencia de los vapores ~ 10-30 s	50%	25 %	25%
Lenta	~ 400°C, tiempo de residencia de los vapores largo: días	30%	35%	35%
Gasificación	~ 750-900 °C	5%	10 %	85%
Torrefacción	~ 290 °C, tiempo de residencia de los sólidos ~ 10-60 min	Máx. 5%	80 %	20%

Fuente: [17]

1.3.1 Influencia de la celulosa, lignina y hemicelulosa en el proceso de pirólisis

La composición de los tres elementos estructurales presentes en la biomasa lignocelulósica expuestos en la sección 1.2 juega un papel importante y determina la cantidad y la calidad del bioaceite final. Por tanto, el conocimiento del comportamiento de estos tres constituyentes en el proceso de pirólisis resulta esencial para analizar la conversión química de la misma.

La velocidad y el grado de descomposición de cada uno de estos tres componentes dependen de los parámetros del proceso de pirólisis, es decir, del tipo de reactor, de la temperatura o de la presión a la cual se lleva a cabo el proceso [18]. Numerosos trabajos, entre los que destacan los realizados por varios autores [19][20][21][22][23][24], han analizado en detalle el comportamiento de estos tres componentes con la temperatura para diferentes tipos de

biomasa. Normalmente, la celulosa comienza a descomponerse a las temperaturas más altas, alrededor de 250-330°C, siendo su descomposición la más rápida. Por otro lado, la lignina y la hemicelulosa comienzan a descomponerse a temperaturas más bajas y a la misma temperatura aproximadamente, alrededor de los 180-220°C, pero con un comportamiento diferente; mientras que la lignina se descompone lentamente, principalmente en un rango de 250°C, hasta 450-500°C, la hemicelulosa se descompone solamente en un rango de 150°C, hasta 330-350°C aproximadamente. En la Figura 3 se puede ver en mayor detalle la descomposición de estos tres constituyentes con la temperatura.

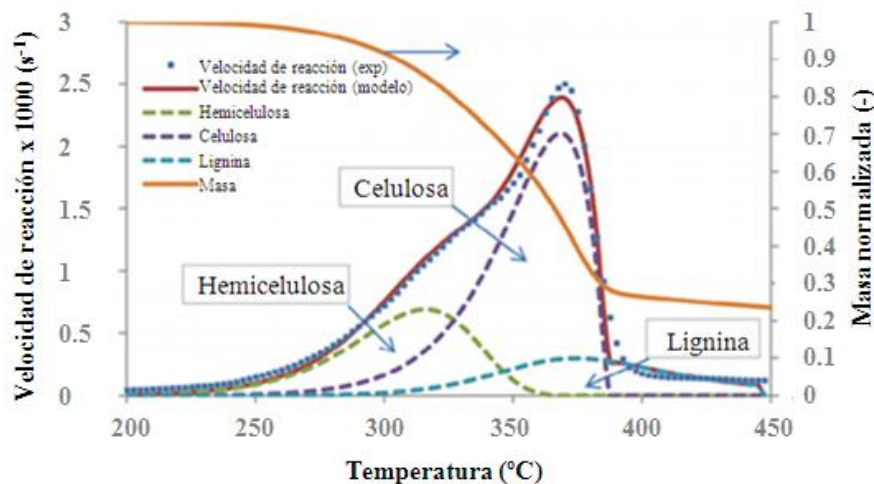


Figura 3. Pérdida de masa normalizada y velocidad de descomposición con la temperatura de la biomasa lignocelulósica, en concreto de madera de pino. Los tres componentes mayoritarios (lignina, celulosa y hemicelulosa) se encuentran representados por líneas discontinuas de color azul, morado y verde respectivamente. Fuente: Adaptado de *Anca-Couce et al.* [21].

Asimismo, el aporte de cada componente a las diferentes fracciones obtenidas sigue una tendencia diferente. La celulosa contribuye principalmente a la producción de líquido (hasta un 72% en peso) debido principalmente a la descomposición en hidratos de carbono y agua [25]. Por otra parte, la fracción líquida que se obtiene de la hemicelulosa, en su mayoría compuestos ácidos, presenta rendimientos menores (hasta un 45% en peso), y por contra, produce cantidades significativas de char (25% en peso) y gas [25]. Finalmente, cabe destacar que el líquido que se obtiene a partir de la descomposición de la lignina presenta menor contenido de oxígeno que el obtenido a partir de los otros constituyentes estructurales de la biomasa y, por tanto, conduce a la obtención de un biocombustible líquido con la mayor densidad energética. Por esta razón, es conveniente destacar que puesto que la biomasa de tipo residual forestal muestra un mayor contenido en lignina que los residuos agrícolas (ver Tabla 2), su transformación pirolítica se presenta a priori como una mejor alternativa para producir bioaceites con fines energéticos, ya

que éstos presentan una mayor densidad energética que el procedente de los residuos agroalimentarios.

Tabla 2. Diferencias en la composición (celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos) entre los residuos forestales y los residuos agrícolas.

Tipo de biomasa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Extractivos (%)
Residuos forestales	35-50	20-25	20-30	2-4
Residuos agrícolas	38	26-29	15-19	5

Fuente: [26]

1.3.2 Reactores de pirólisis

El proceso de pirólisis presenta la posibilidad de ser llevado a cabo utilizando diferentes tecnologías de reactores. Los más destacados son los reactores de lecho fluidizado (burbujeantes y circulantes), reactores de cono rotatorio, reactores ablativos y reactores de tipo tornillo sin fin [27][28][29]. En la Tabla 3, se muestra un resumen comparativo de las diferentes tecnologías de reactores atendiendo a los rendimientos obtenidos en el proceso de pirólisis, las condiciones de operación y las posibilidades de escalado. Estas tecnologías, también han sido clasificadas dependiendo de su robustez y el atractivo del mercado [30], llegando a la conclusión de que los reactores con más potencial comercial son los reactores de lecho fluidizado y los reactores de tornillo sin fin (ver Figura 4). Las configuraciones de estos dos reactores con mayor potencial se encuentran reflejadas en la Figura 5.

Tabla 3. Comparación de diferentes tecnologías de pirólisis de biomasa atendiendo a los rendimientos obtenidos en el proceso de pirólisis de biomasa y las posibilidades de aplicación en cuanto a las condiciones de operación y escalado. Fuente: [31] [32].

Tecnologías	Estatus	Rendimiento Máximo líquido ¹	Complejidad	Tamaño de partícula	Flexibilidad	Tamaño equipos	Escalado	Flujo de gas inerte	Sólidos en el bioaceite
Lecho fluidizado	Comercial	75	Media	Media	Baja	Medio	Medio	Alto	Alto
Lecho fluidizado circulante	Comercial	75	Alta	Baja	Baja	Grande	Fácil	Alto	Alto
Ablativo	Laboratorio	75	Alta	Grande	Alta	Pequeño	Difícil	Bajo	Bajo
Auger	Comercial	60-75	Baja	Media	Alta	Pequeño	Fácil	Bajo	Bajo
De vacío	En espera	60	Alta	Grande	Media	Grande	Difícil	Bajo	Bajo
Cono rotatorio	Comercial	70	Media	Media	Alta	Pequeño	Fácil	Bajo	Bajo

¹: En porcentaje en peso

Código de colores: verde-positivo; azul-moderado; gris-desfavorable.

Código de escalado: laboratorio (1-20 kg/h); piloto (20-200 kg/h); comercial (2-20 toneladas/h).

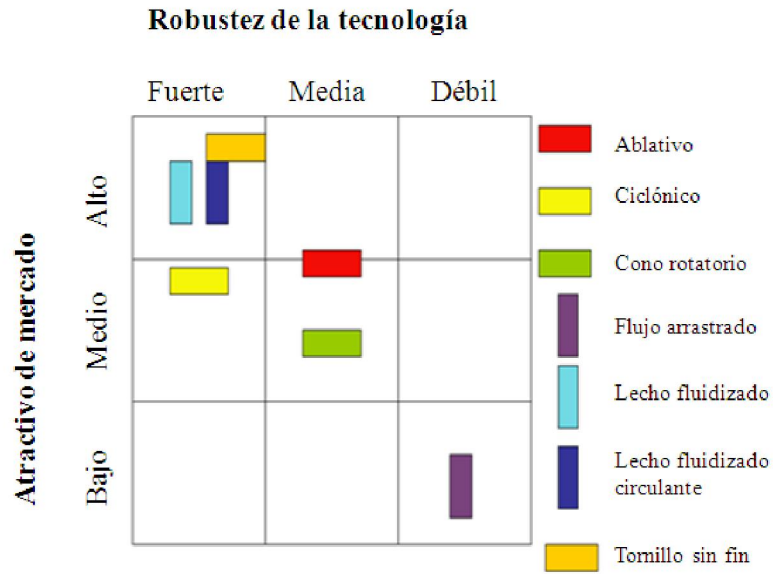


Figura 4. Representación gráfica del estado de la tecnología de pirólisis de biomasa frente al atractivo del mercado. Fuente: Adaptado de [31].

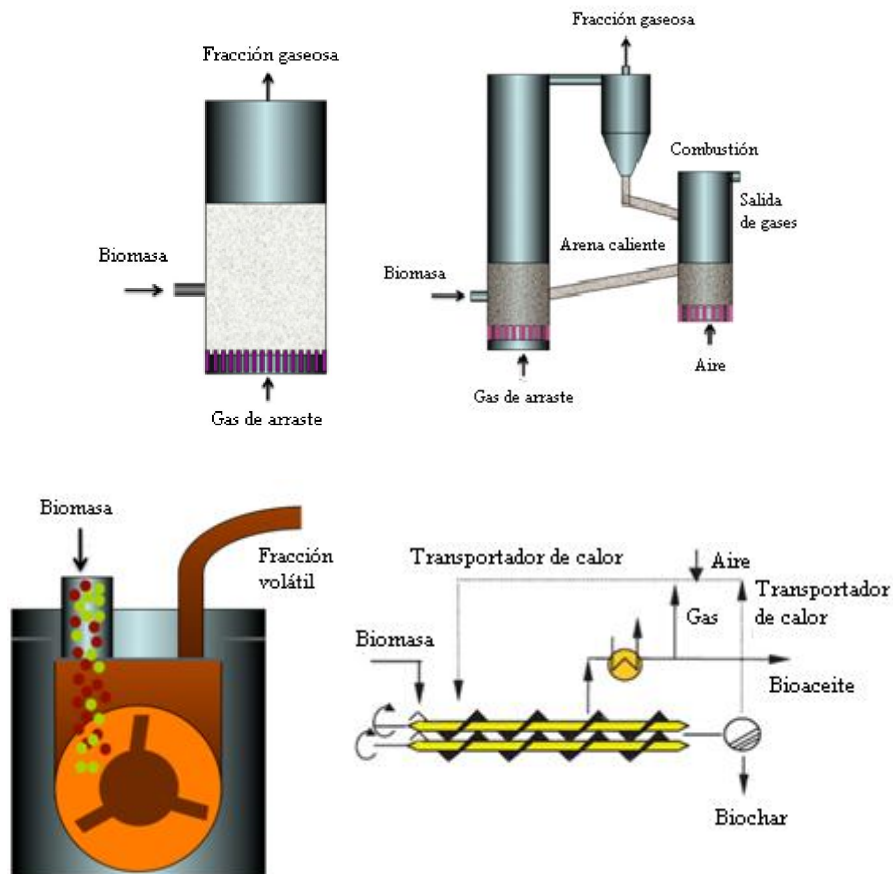


Figura 5. Distintas configuraciones de reactores para la pirólisis de biomasa. En orden de izquierda a derecha en la parte superior: reactor de lecho fluidizado burbujeante, reactor de lecho fluidizado circulante. En la parte inferior: reactor de tornillo sin fin. Fuente: [15][30][47].

Los reactores del lecho fluidizado caracterizados por una construcción y una operación relativamente simple, proporcionan un buen control de la temperatura y una alta transferencia de calor a las partículas de biomasa debido a la alta densidad de sólidos [31]. Normalmente, estos reactores producen un bioaceite con un alto rendimiento y de relativa buena calidad [15]. Para llevar a cabo el proceso y conseguir una buena transferencia de calor, se requiere un tamaño de partícula de biomasa pequeño (menor que 2-3 mm), por lo que los costes de pre-tratamiento de la materia prima elevan de manera significativa los costes operacionales totales. En esta tecnología se utiliza comúnmente arena como fase sólida del lecho y se trabaja con elevados flujos de gas, que implican un alto consumo de gas inerte o la recirculación del gas no condensado. Además, debido a las altas velocidades de gas con las que se trabaja, es necesario la incorporación de sistemas de limpieza del gas en caliente o de filtración del bioaceite.

Por otra parte, el reactor de tornillo sin fin, conocido también como *Auger reactor* o *screw reactor*, tiene un diseño simple y permite trabajar con bajos flujos de gas y operar de manera continua mostrando una gran reproducibilidad y estabilidad [13][33]. A través de esta configuración, la materia prima es transportada a través de un reactor cilíndrico accionado por un tornillo sin fin, mientras se descompone en una fracción gaseosa y una fracción sólida carbonosa. El producto gaseoso se condensa para obtener el bioaceite, mientras que el gas se puede almacenar o recircular dentro del proceso. Este tipo de reactores han demostrado ser muy robustos y fácilmente escalables, llegando a alcanzar capacidades de producción de 50-100 toneladas de biomasa al día [13][34][35], comparables a las requeridas a nivel industrial. Conviene mencionar que el aporte de energía necesaria para llevar a cabo el proceso de pirólisis en este tipo de reactores, se realiza normalmente de una manera indirecta, por lo que la transferencia de calor es un factor limitante a la hora de aplicar una economía de escala. Para favorecer este proceso de transferencia de calor, se ha propuesto la incorporación de un transportador de calor que sea capaz de aportar de forma rápida y eficaz la energía necesaria para llevar a cabo el proceso [34]. Bajo esta configuración, se hace necesaria la incorporación de un combustor a la salida del reactor de pirólisis donde, mediante la combustión del char producido, se lleve a cabo el calentamiento del transportador de calor para su posterior recirculación al proceso de pirólisis. De esta forma, el proceso se convierte en cíclico y permite aprovechar al máximo todos los subproductos obtenidos, mejorando la integración energética del proceso.

Debido a estas características, estos dos tipos de los reactores se han convertido en los más utilizados actualmente en la pirólisis de biomasa [36]. Si bien, inicialmente, los reactores de tipo lecho fluidizado permitían una mejor transferencia de masa y de calor, así como alcanzar mayores rendimientos a bioaceite, los reactores tipo tornillo sin fin han evolucionado hasta conseguir rendimientos a la fracción líquida comparables, tal y como queda demostrado en los

trabajos de *Liaw et al.* [35][37]. Estos autores, tras un estudio del efecto de las condiciones de operación y de la temperatura en la cantidad y la calidad del líquido, concluyeron que por medio de este tipo de tecnología y un adecuado ajuste de las condiciones de operación, es posible alcanzar los rendimientos, tanto a biochar como a bioaceite, que se consiguen al operar en un reactor de tipo lecho fluidizado. Otros estudios recientes como el llevado a cabo en 2012 por *Brown et al.* [34], han demostrado que la incorporación de transportadores de calor, en concreto bolas de acero, para suministrar la energía necesaria al proceso, frente al calentamiento mediante hornos eléctricos externos, conlleva un incremento sustancial de la fracción líquida, llegando a obtenerse rendimientos cercanos al 75% en peso. Finalmente, me gustaría destacar que el potencial de esta tecnología queda patente en el hecho de que varias compañías importantes en el sector como *ABRI-Tech* en Canadá, *Lurgi-Ruhrgas process* en Alemania o *Renewable Oil Intle* en Estados Unidos han implantado ya instalaciones de este tipo a gran escala [17].

1.4 Biochar

El biochar, también conocido como carbón vegetal, se obtiene como fracción sólida tras el proceso de pirólisis. Este biochar es un material de alto contenido en carbono obtenido a partir de la descomposición de los constituyentes de la biomasa. En este biochar también está presente la fracción mineral que constituye la biomasa de partida.

Las propiedades físico-químicas del biochar, así como sus propiedades mecánicas, dependen de las condiciones de operación utilizadas durante el proceso de pirólisis, así como de la composición de la biomasa utilizada, en especial de la humedad presente en la misma y el contenido de celulosa y lignina [38]. Normalmente, el contenido de carbono presente en este material comprende un rango desde 53% hasta un 96% en peso, mientras que el poder calorífico que puede presentar se sitúa en un rango de 20-36 MJ/kg [39][40].

La principal ventaja del carbón vegetal sobre el carbón fósil se refleja en el prácticamente nulo contenido en azufre o mercurio y en las bajas concentraciones de nitrógeno y cenizas que presenta. Todo ello, unido con su relativo alto poder calorífico, lo hace atractivo para aplicaciones de gasificación y combustión como sustituto del carbón en la producción de electricidad, así como para aportar la energía necesaria para llevar a cabo el propio proceso de pirólisis. Además, debido a su estructura, caracterizada por una inherente porosidad, este material presenta una aplicación potencial para su utilización en procesos de filtración y adsorción de algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos [41][42], especialmente después de

ser físicamente o químicamente activado. Por otro lado, cabe destacar su potencial utilización como fertilizante. El biochar, al ser agregado a los suelos como fertilizante, mejora su estructura, es decir, su capacidad para retener agua y nutrientes, y su capacidad para reducir la lixiviación de pesticidas tanto a aguas superficiales como a subterráneas [43]. A su vez, permite mejorar las propiedades químicas para conseguir una mayor fertilidad de los suelos que sean pobres en materias orgánicas o muy salinos.

1.5 Gas de pirólisis

La fracción gaseosa desprendida durante el proceso de pirólisis de biomasa está compuesta principalmente por dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos ligeros como metano etano y etileno y, pequeñas cantidades de otros gases como amoníaco y óxidos de nitrógeno.

El poder calorífico típico de este subproducto de la pirólisis de biomasa se sitúa en un rango comprendido entre 5-20 MJ/Nm³, dependiendo de su composición, valores relativamente bajos en comparación a otros combustibles gaseosos como el gas natural (37 MJ/Nm³). Los compuestos mayoritarios como CO y CO₂ se originan principalmente por la descomposición y el reformado de los grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (COO) [42][44]. Los hidrocarburos ligeros son primeramente atribuidos a la descomposición de enlaces débiles tipo metoxilo (-O-CH₃) y metileno (-CH₂-), y a la descomposición secundaria de otros compuestos oxigenados. El H₂ se atribuye a descomposiciones secundarias de enlaces C=C y C-H a altas temperaturas [45][46].

Este gas pirolítico tiene varias aplicaciones potenciales. Una primera posibilidad consiste en su utilización para la producción de calor o electricidad por medio de motores de encendido provocado o de compresión. De hecho, este proceso ha sido llevado a cabo con diferente grado de éxito por diferentes autores [47]. Sin embargo, su bajo poder calorífico hace que sus usos más interesantes estén dentro del propio proceso de pirólisis, aportando la energía necesaria para la reacción de pirólisis y/o otras operaciones previas al proceso, como sería el secado de la biomasa.

1.6 Bioaceite

Este apartado se centra en describir las propiedades del bioaceite y analizar las posibilidades que presenta para su aplicación en las presentes infraestructuras, destacando su procesamiento en futuras biorefinerías y los motores alternativos de combustión interna, como dos de las aplicaciones más prometedoras.

1.6.1 Propiedades

El líquido obtenido tras la pirólisis de biomasa presenta un valor potencial de cara a su comercialización, no sólo como biocombustible para su aplicación directa en calderas o motores especialmente diseñados, sino también como fuente de biocombustibles de segunda generación o productos químicos tras su refinado. En este punto es conveniente mencionar que sus características físico-químicas son muy diferentes de las que presentan los combustibles líquidos comerciales procedentes de combustibles fósiles, mostrando varias desventajas que dificultan su aplicación directa como combustible en las presentes infraestructuras. Las propiedades típicas del bioaceite en comparación con el gasóleo pesado se encuentran en la Tabla 4. A su vez, una comparación con otros dos combustibles comerciales utilizados en la industria del motor como la gasolina y el diésel, se puede ver en la Tabla 5.

Desde un punto de vista físico-químico, el bioaceite es un líquido de color marrón oscuro, que se caracteriza por tener un alto contenido de agua, un pH ácido debido a la presencia de ácidos carboxílicos y fenoles y un poder calorífico de aproximadamente la mitad que los combustibles fósiles convencionales (en torno a 16-19 MJ/kg) [28]. Además, se caracteriza por poseer una densidad ligeramente superior a otros combustibles convencionales, una mayor viscosidad y pobres propiedades para la ignición [48]. Dichas propiedades, dependen básicamente del tipo de materia prima y del proceso utilizado para su obtención. La composición típica de un bioaceite se caracteriza por contener un 20-30% en peso de agua y un 70-80% en peso de compuestos orgánicos polares entre los que destacan ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y especies aromáticas junto con algunos carbohidratos poliméricos y compuestos derivados de la lignina. Un resumen con los componentes principales de los diferentes grupos se puede ver en la Tabla 6. Se trata de una matriz compleja compuesta por más de 400 compuestos, formada en su mayoría por compuestos oxigenados. Dichos compuestos le confieren una inestabilidad química característica al bioaceite [17], por lo que se hace necesaria bien la adición de solventes o aditivos para evitar su degradación con el tiempo

[17], bien el desarrollo de procesos que lleven a un bioaceite estable que pueda ser considerado como un verdadero vector energético de carácter renovable. Además, debido a su alta polaridad, los bioaceites no son miscibles con otros combustibles comerciales convencionales o incluso con las corrientes de refinería. Por tanto, aunque tiene gran valor potencial para su aplicación como fuente de energía, es necesario mejorarlo para que pueda competir en el mercado con otros combustibles comerciales.

Tabla 4. Propiedades típicas de de los líquidos producidos a partir de la pirólisis de biomasa y del gasóleo pesado.

Propiedad	Bioaceite	Gasóleo pesado
Contenido de agua (% en peso)	15-30	0.1
pH	2.5	-
Densidad relativa (kg/L)	1.2	0.94
Composición elemental (% en peso)		
C	54-58	85
H	5-7	11
N	0-0.2	0.3
S	<0.05	2.1
O	35-40	1.0
Cenizas (% en peso)	0-0.2	0.1
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidad a 40°C (cP)	40-100	180
Contenido de sólidos (% en peso)	0.2-1	1

Fuente:[29]

Tabla 5. Comparación entre las propiedades de los líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa y otros combustibles comerciales convencionales como el diésel y la gasolina.

Propiedad	Bioaceite	Diésel	Gasolina
Contenido de H ₂ O (% en peso)	15-30	<0.1	<0.1
pH	2.5	5-6	5.5
TAN (mg KOH/g)	90-110	0.30	0.25
Composición elemental (% en peso)			
C	54-58	86.6	84.5
H	5.5-7.0	13.3	13.1
N	0-0.2	1.8	-
S	<0.1	0.9	-
O	35-40	0.0065	-
PCS (MJ/kg)	16-19	43-45	45-47
Densidad (kg/L)	1.2	0.838	0.723
Viscosidad a 40°C (cP)	40-100	2.1	0.12
Peso molecular (kg/kmol)	370-550	203.7	100-105
Saturados (%)	21.3	64.2	46.9
Aromáticos (%)	6.0	29.8	36.2
Polares (%)	72.7	6.0	13.4
Número de cetano	5-25	50	5-20
Número de octano	-	-	95-98
Flash point (°C)	40-110	60.5	-45.0

Tabla 6. Componentes principales, clasificados por familias, del bioaceite producido a partir de la pirólisis de biomasa.

Grupo	Principales compuestos
Ácidos	Acido acético, ácido fórmico, ácido propanoico
Ester	Metil formato, acetato de metilo, butirólactona
Alcoholes	Metanol, etilenglicol, etanol
Cetonas	Acetona, 1-hidroxi-2-propanona
Aldehídos	Acetaldehído, formaldehído, butanodiol
Oxigenados misceláneos	Glicol aldehído, acetol
Hidratos de carbono	1,6-anhidroglucosa, levoglucosano
Furanos	5-hidroxymethylfurfural, furfural
Fenoles	Dihidroxibenzeno, metil fenol, dimetil fenol
Guayacoles	Isoeugenol, eugenol, 4-metil guaiacol
Siringoles	2,6- dimethoxifenol, siringaldehído, propil siringol

De todos modos, la idea de que este líquido comience a comercializarse y entrar en el mercado se está empezando a hacer realidad. Las primeras instalaciones de tipo comercial están siendo desarrolladas en Finlandia (*Fortrum*) y en Holanda (*Empyro*), y otras como la de Brasil (*Ensyn*) están en fase de diseño [48][49]. Sin embargo, para asegurar el éxito de la incorporación de este producto al mercado, se deben desarrollar unas normas y unos estándares de calidad determinados, trabajo que se ha ido adelantando desde hace varios años [50].

Para llevar a cabo el proceso de estandarización de los bioaceites se han realizado diferentes pruebas durante las últimas décadas [51][52][53]. A nivel europeo, la necesidad de estandarización del bioaceite bajo el organismo europeo de normalización (CEN) se planteó en 2013. A principios de 2014 se creó un grupo de trabajo para desarrollar normas para el bioaceite, fijando cinco estándares de calidad diferentes repartidos en normas y especificaciones, dependiendo de su aplicación: (i) una norma para reemplazar el gasóleo pesado; (ii) una norma para sustituir el gasóleo ligero; (iii) una especificación técnica de la calidad del bioaceite para la sustitución de los aceites combustibles en motores combustión interna; (iv) una especificación técnica de calidad del bioaceite para su utilización en el proceso de gasificación para la producción de gas de síntesis y biocombustibles sintéticos y (v) una especificación técnica para su coprocesado en refinerías. Este trabajo de estandarización ya ha comenzado en sus tres primeros puntos, y se prevé que la norma de la UE pueda estar en curso durante el año 2017. Por estos motivos, los avances en la investigación en los procesos de obtención de bioaceites son de vital importancia para asegurar con éxito la entrada en el mercado de este producto y poder competir con otros utilizados hasta el momento.

1.6.2 Aplicaciones

Los bioaceites pueden tener distintas aplicaciones, tal y como se puede ver en el esquema representado en la Figura 6. Una vez almacenados, pueden ser transportados para ser posteriormente utilizados en motores, calderas y turbinas o pueden ser sometidos a varios procesos de mejora para poder obtener productos químicos y biocombustibles de alta calidad, aunque dichos procesos presentan distintos retos técnicos y económicos [29][54].

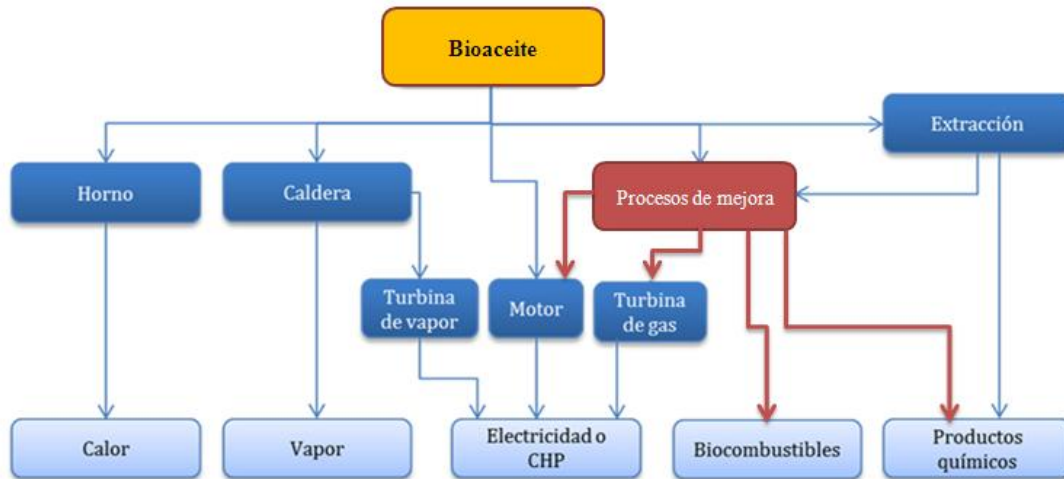


Figura 6. Principales aplicaciones de los bioaceites. Fuente: adaptado de [16].

Si bien existen diversas opciones de interés para el comercio de los bioaceites, hasta la fecha solamente se ha alcanzado con éxito su comercialización para productos de uso alimenticio y aromatizantes [55][56], por lo que todavía es necesario ampliar sus posibilidades reales en el mercado. No obstante, conviene destacar que ya existen varias compañías que están dando un paso al frente en la comercialización del bioaceite para aplicaciones energéticas [49][57] y aunque se ha demostrado con relativo éxito su utilización para reemplazar el gasóleo pesado en sistemas de calefacción [56], su uso está excesivamente limitado debido a todas las propiedades desfavorables anteriormente mencionadas. Por tanto, parece evidente la necesidad de mejorar los procesos de obtención de los bioaceites bien para que permitan su mezcla con las actuales corrientes de refinería para su posterior procesado, bien para que se pueda realizar su utilización en nuevas instalaciones y procesos especialmente diseñados para el procesado de estos líquidos (biorefinerías). Estos avances ampliarían en gran medida las posibilidades de los bioaceites en el mercado.

1.6.2.1 Biorefinerías

El concepto de una biorefinería es análogo al concepto de las actuales refinerías en la industria petroquímica en las cuales se produce gran variedad de combustibles como el diésel y la gasolina, y diversos productos químicos y materiales a partir del petróleo y derivados.

Así, una biorefinería se puede definir como una instalación en la que se produce la transformación de los productos obtenidos tras la conversión de la biomasa en nuevos

combustibles, energía y/o productos químicos. De este modo, las biorefinerías son consideradas actualmente como la ruta más prometedora para la creación de una industria basada en biocombustibles de segunda generación que facilite la transición hacia una economía sostenible [50].

Una biorefinería debe ser capaz de aprovechar los componentes del bioaceite y maximizar su valor mediante la producción de varios productos. El bioaceite es una fuente potencial de productos químicos de alto valor añadido [54][58]. Por una parte, se pueden obtener productos tales como fertilizantes, insecticidas y fungicidas debido a su contenido en terpenos y compuestos fenólicos. Por otra parte, a partir de las distintas fracciones del bioaceite también se pueden obtener distintos productos de valor añadido como ácidos orgánicos volátiles (ácido fórmico, ácido acético y ácido propanoico) y levoglucosano, entre otros productos químicos especiales, tales como cosméticos o farmacéuticos. Además, debido a la gran cantidad de fenoles presente en el bioaceite y los simples procesos de extracción que existen [59], su utilización como sustituto del fenol en las resinas fenol-formaldehído está adquiriendo mucho interés [60] con potenciales usos como revestimientos, adhesivos o plásticos.

Como ya he mencionado anteriormente, ya existen algunas aplicaciones para varios de estos productos en la industria alimentaria, donde los compuestos fenólicos pueden servir para aromatizar los productos, o los glicolaldehídos pueden ser utilizados como colorantes alimentarios. Además, es interesante considerar que la posibilidad de incorporar este tipo de productos dentro del panel de productos comerciables supondría una importante diferencia entre las biorefinerías y las actuales refinerías de petróleo, tal y como se muestra en la Figura 7.

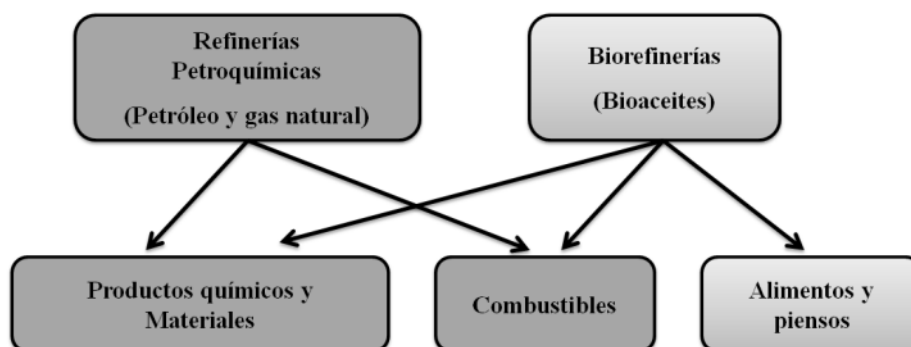


Figura 7. Comparación entre las refinerías de petróleo actuales y las biorefinerías. Adaptado de [61].

En términos de contenido energético la obtención de biocombustibles para el sector transporte o para generación de calor y electricidad es mucho mayor que la que puede ser

obtenida en la producción de productos químicos. Sin embargo, en términos de valor añadido, los productos químicos pueden contribuir de manera más significativa en relación a los parámetros coste y eficacia global de la refinería. El bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica presenta un valor potencial como materia prima para conseguir estos productos, pero para que constituya una fuente abundante y económicamente rentable, debe considerarse su aprovechamiento completo. La ventaja que supone es el hecho de poder aprovechar los productos intermedios para maximizar el valor de la materia prima. Es decir, la idea radica en utilizar varias plataformas donde los procesos de fraccionamiento se entrelacen con otros para la producción de calor y electricidad. De este modo, se puede obtener un gran volumen de producto de bajo coste para ser usado como combustible, además de otros de menor volumen pero de mayor valor añadido. Así, algunas de las etapas que se deberían incorporar en el proceso de aprovechamiento de los bioaceites en biorefinerías deberían incluir hidrólisis ácida, fermentación, gasificación, pirólisis, combustión, separación, etc.

En la Figura 8 se presenta una visión del diseño de una futura biorefinería utilizando como materia prima los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de biomasa. Como se puede observar, las aplicaciones con mayor valor en la industria, productos químicos y biocombustibles cobran una gran importancia en el proceso, mientras que los procesos de combustión o gasificación desempeñarían un papel importante, pero en la valorización de flujos secundarios [62][63].

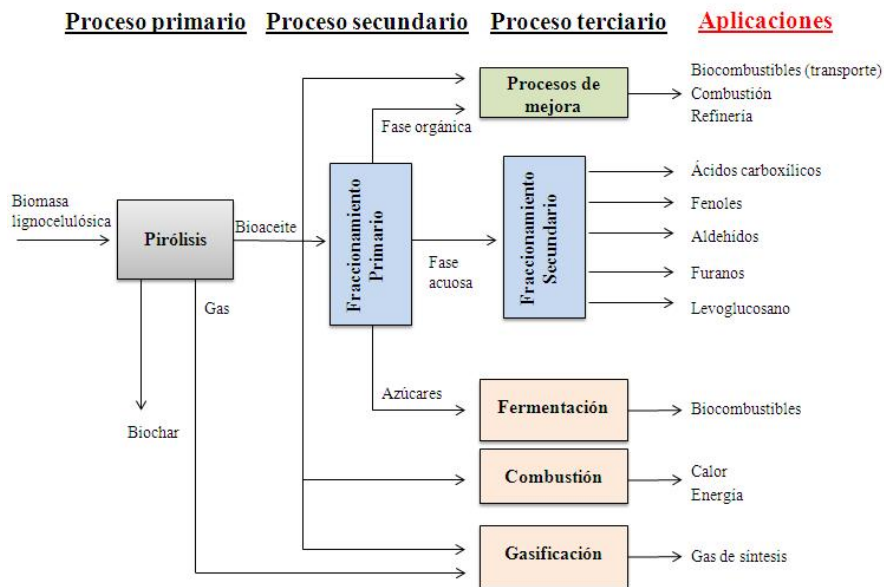


Figura 8. Esquema de una futura biorefinería a partir de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de biomasa y la posible aplicación de los productos obtenidos.

Según un estudio realizado por el grupo *BTG Biomass Technology* [64], en los próximos años se espera que se pueda demostrar la viabilidad del proceso a escala piloto. Y no es hasta el 2020 en adelante cuando se espera que este tipo de instalaciones pueda llegar a procesar la suficiente cantidad de materia prima para obtener una producción comparable a las producidas actualmente a nivel industrial a partir del petróleo.

Por el momento, la solución más probable radica en el procesado conjunto en las actuales refinerías de los productos procedentes de la transformación de la biomasa y aquellos procedentes de los combustibles fósiles. Así, el aprovechamiento de las actuales refinerías, ya construidas, requeriría un mínimo coste de capital para llevar a cabo el proceso, facilitando su implementación [65]. Para ello es necesario mejorar el bioaceite para que cumpla con los requerimientos exigidos y pueda ser procesado junto con las corrientes de refinería actuales.

Además, otra oportunidad que ofrece este tipo de instalaciones, es aprovechar la fase acuosa obtenida en el proceso de pirólisis, y así obtener un procesado completo del producto líquido obtenido. Las refinerías actuales cuentan con las instalaciones necesarias de modo que los compuestos orgánicos presentes en dicha fracción acuosa pueden ser utilizados para su transformación en H_2 . Los componentes orgánicos principales y la composición nominal típica de dicha fracción se muestran en la Tabla 7. Aunque existen diferentes tecnologías para convertir los hidrocarburos o la biomasa en hidrógeno, el reformado con vapor es la ruta más utilizada para la producción de H_2 en las refinerías, y cuya integración puede resultar más viable [65].

Tabla 7. Composición típica de la fracción acuosa del bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa.

Componente	Composición (% en peso)
Glioxal	10
Ácido fórmico	14
Ácido acético	17
Hidroxiacetaldehído	17
Etilenglicol	2
Acetol	5
Hidratos de carbono	35

Fuente:[65].

1.6.2.2. Motores alternativos de combustión interna

Una de las posibles aplicaciones más atractivas del bioaceite es su utilización en motores alternativos de combustión interna. De esta manera y de acuerdo a la directiva establecida y citada anteriormente [4] por la cual se pretende promover el uso de los biocombustibles, con el objetivo vinculante de que el 10% de consumo en el sector transporte sea a través de los biocombustibles, esta aplicación permitiría afrontar los objetivos fijados. A partir de las experiencias llevadas a cabo hasta el momento, las cuales se resumen en este apartado, se marcarán las pautas a seguir y se describirán las propiedades del bioaceite más influyentes en el proceso que son de vital importancia mejorar, para asegurar el éxito de esta aplicación.

En la mayoría de los casos, los ensayos han tenido lugar en motores diésel estándar o motores diésel modificados. Dentro de las diferentes experiencias, se pueden distinguir dos grupos principalmente; por una parte, las experiencias realizadas alimentando bioaceites puros y por otra parte, aquellas llevadas a cabo mediante mezclas con otros combustibles, bien directamente, bien mediante un agente emulsificador para lograr un líquido más homogéneo y con mejores propiedades que el bioaceite de partida (ver Figura 9).



Figura 9. Diferencias entre la mezcla física de bioaceite y diésel (izquierda) y la mezcla bioaceite y diésel a través de un agente emulsificador (derecha).

Los resultados reportados hasta la fecha, los cuales han sido recopilado principalmente en una extensa revisión llevada a cabo por *Hossain et al.* [47] en 2013, conducen a la conclusión general de que el uso de este líquido combustible de una manera directa en motores diésel estándar resulta una tarea difícil que precisa de una mejora notable del bioaceite y/o modificar

en gran medida los componentes del motor, encareciendo el proceso de una manera no sostenible. Si bien no se encuentra disponible una información muy detallada de todos los trabajos revisados, y se trata de experiencias de relativa corta duración, se han observado diferentes problemas comunes entre todos ellos [47].

- La pobre calidad de ignición del bioaceite en comparación con otros combustibles dificulta la combustión, lo que trae como consecuencia una operación inestable en el motor [66]. Este problema se presenta debido principalmente al alto contenido de agua presente en el bioaceite (20-30% en peso), lo que implica una reducción en la velocidad de la vaporización de la gota de combustible, produciendo un retraso en la ignición y un peor funcionamiento de este tipo de motores de compresión. Este alto contenido de agua también contribuye a una baja densidad energética, así como a una baja temperatura adiabática de llama de los bioaceites (la temperatura adiabática de llama para un líquido de pirólisis se encuentra normalmente entre 1400-1700°C, menor que la de los combustibles convencionales procedentes del petróleo, estimada en un rango de 1700-2000°C).
- El poder calorífico es otro factor clave en la viabilidad de procesos de combustión en motores alternativos de combustión interna. La consecuencia directa de que el bioaceite presente un poder calorífico relativamente bajo en relación a otros combustibles comerciales, radica en la necesidad de una mayor cantidad de combustible para alcanzar la misma energía proporcionada con otros combustibles. Esto implica que algunos componentes mecánicos del motor deben modificarse. Así, los sistemas de atomización deberían verse modificados para conseguir mayores ratios y también se deberían hacer modificaciones tanto en el inyector como en el diseño de la cámara de combustión, el tamaño de los conductos, así como los sistemas de almacenamiento tendrían que tener mayores dimensiones.
- El carácter ácido de los bioaceites produce un importante y rápido desgaste de los elementos del motor, especialmente en los sistemas de suministro y en los componentes del inyector, tal y como muestran *Chiaramonti et al.* en su trabajo [67]. Esto conduce a la necesidad de sustituir dichos elementos con materiales más resistentes a los actuales (acero inoxidable o mejor calidad), con el consecuente incremento del gasto [68].
- La gran cantidad de compuestos oxigenados diferentes presentes en el bioaceite, no sólo impide la mezcla directa con otros combustibles, sino que también exige ajustar la relación aire/combustible. De esta manera es necesario ajustar la geometría de la cámara de combustión y el sistema de distribución del aire. Por otra parte, se produce con facilidad la

polimerización del líquido debido al cambio de temperatura durante la inyección, produciéndose depósitos de coque en el inyector, el pistón o en los cilindros [67][69][70][71][72]. Algunos ejemplos se pueden observar en la Figura 10.



Figura 10. Representación de los problemas asociados con la inyección de bioaceites en motores alternativos. Inyector nuevo (Izquierda). Inyector usado tras 10 h con bioaceite (centro). Inyector usado tras 10 h con diésel (derecha) [72].

- Algunas propiedades físicas del combustible como la densidad, la viscosidad y la tensión superficial son parámetros muy importantes en la combustión, ya que afectan al bombeo y al diseño de los conductos. Sobre todo tienen un efecto importante en el tamaño medio de la gota y en la calidad de la atomización, relacionada con la eficiencia de la combustión y con las emisiones. Estas propiedades se ven favorecidas por el alto contenido de agua de los bioaceites, por lo que hay que buscar una situación de compromiso entre estas propiedades y el bajo poder calorífico anteriormente mencionado, que resulte en un proceso de combustión más eficiente.

Dentro de las pruebas realizadas hasta la fecha en motores, merece mención especial el hecho de que se han podido operar motores diésel modificados. Operación realizada tanto con bioaceites como con sus emulsiones [73][74]. También hay que destacar que se han realizado pruebas en motores duales, donde la inyección para cada cilindro es diferente [75]. En estos casos también es necesario realizar modificaciones en el cilindro para conseguir un funcionamiento estable. Desafortunadamente, en ambos casos los problemas de corrosión o desgaste de los componentes del motor siguen produciéndose [76][77]. Por lo tanto, se puede concluir que todavía queda un largo camino por recorrer para conseguir un bioaceite que pueda ser compatible con los actuales motores alternativos de combustión interna. Junto a este reto científico, surge el problema económico. Así, se ha estimado que la producción de bioaceites cuesta entre un 10-100% más que un combustible fósil (por unidad de energía) [77]. De ahí la

necesidad de encontrar los parámetros óptimos para demostrar la fiabilidad y eficiencia de estos sistemas, minimizando el precio. Por tanto, para la posible aplicación del bioaceite en los motores alternativos de combustión interna de una manera satisfactoria, se necesita realizar una mejora centrada principalmente en: (i) reducir los compuestos oxigenados para reducir los problemas asociados con la estabilidad y permitir las mezclas con otros carburantes, (ii) reducir los problemas asociados con la corrosión, debido a los componentes ácidos del mismo y (iii) minimizar el efecto de los compuestos pesados que influyen en las malas propiedades físicas del bioaceite.

2. Procesos de mejora del bioaceite

Uno de los retos a los que se enfrenta la comunidad científica hoy en día es el de mejorar la baja calidad del bioaceite obtenido en los procesos convencionales de pirólisis de biomasa. El alto contenido de oxígeno se postula como el origen de los problemas del bioaceite, no obstante, el problema no radica solamente en la cantidad de oxígeno, sino también en la manera en la que está presente. Todo esto lleva a la conclusión de que en el planteamiento inicial de todo proceso de mejora del bioaceite es necesario no solamente reducir en la mayor extensión posible el contenido de oxígeno del bioaceite (hasta al menos un porcentaje que lo haga miscible con corrientes de refinería para su posterior procesado), sino también, o en el peor de los casos al menos, asegurar una transformación de los diferentes grupos funcionales oxigenados indeseables en otros más deseables que presenten una mayor estabilidad en el almacenamiento y permitan su transporte a biorefinerías donde se produzca su posterior procesado.

Actualmente, se están investigando distintas estrategias orientadas a reducir el contenido de oxígeno del bioaceite y así aumentar su poder calorífico y estabilidad, destacando dos grupos principalmente: aquellas producidas durante el propio proceso de pirólisis (*in situ*) y aquellas producidas tras el proceso de pirólisis (*ex situ*).

Los procesos llevados a cabo de una manera *in situ* proponen una estrategia de bajo coste la cual conlleva la incorporación al proceso de pirólisis de biomasa de diferentes catalizadores, o diferentes materiales como los residuos de tipo plástico, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) o los neumáticos fuera de uso (NFU), que actúen como promotores de la calidad de los líquidos. En los últimos años se han llevado a cabo varios estudios que demuestran que al llevar a cabo el proceso de pirólisis con la presencia de catalizadores o promotores de tipo plástico, la calidad del bioaceite obtenido puede mejorarse de una manera sustancial y de una manera relativamente económica. Sin embargo, es necesario afrontar y superar diferentes retos para mejorar la eficiencia del proceso. De este modo, el desafío al que nos enfrentamos se centra en estudiar la implementación de nuevas estrategias sencillas y de bajo coste, que permitan obtener bioaceites de alta calidad mediante la pirólisis de biomasa lignocelulósica y, cuya estabilidad y calidad, permitan que estos bioaceites puedan ser considerados como un vector energético de carácter renovable.

Por otro lado, los procesos llevados a cabo de una manera *ex situ* incluyen tecnologías como los procesos de deshidroxigenación catalítica a alta presión (DHO) y el craqueo catalítico. Debido a este tipo de disposición, es posible optimizar las condiciones de operación y diseñar

catalizadores específicos para obtener un bioaceite de mejor calidad en términos de reducción de compuestos oxigenados y formación de compuestos aromáticos y obtener así un biocombustible con mejores prestaciones para su posterior aplicación. Sin embargo, todavía quedan varios obstáculos a superar, los cuales se basan principalmente en mejorar la eficiencia del proceso y la estabilidad de los catalizadores empleados.

Hasta el momento y a partir de los trabajos reportados en la literatura es difícil de justificar que tipo de proceso puede conducir a unos mejores resultados. Además, si bien muchos de los estudios que han sido reportados han mostrado que el uso de ciertos catalizadores resulta eficaz para llevar a cabo reacciones eficientes a partir de compuestos modelo, la situación se vuelve mucho más complicada cuando la mezcla completa de todos los componentes del bioaceite es directamente alimentada. La presencia de impurezas como los metales alcalinos o los compuestos nitrogenados complican la tarea de desoxigenación del bioaceite en gran medida debido a la desactivación del catalizador [78][79][80], convirtiéndose en uno de los mayores desafíos a superar.

Ambas estrategias presentan ciertas diferencias que marcan unas limitaciones significativas tal y como se puede observar en la Tabla 8. La principal desventaja de los procesos catalíticos de mejora *in situ* radica en las exigencias del catalizador. Así, el catalizador debe mantener su integridad y su capacidad catalítica al hacer frente a los problemas de inhibición que pueda causar el contacto con los minerales presentes en la biomasa. Por el contrario, en una configuración *ex situ*, debido a la ausencia de contacto del catalizador con dichos elementos que puedan influir negativamente en el comportamiento del mismo, puede permitir centrar los estudios en el diseño de un catalizador a medida (ver Tabla 8).

Si bien los procesos catalíticos *in situ* y los procesos *ex situ* se pueden considerar procesos independientes, tienen la ventaja de ser técnicas complementarias. Por ello, para contrarrestar las limitaciones de cada uno a la vez que se potencia la mejora del bioaceite, una de las propuestas más prometedoras, a la vez que necesaria por el momento, consiste en la aplicación sucesiva de varios procesos en cascada y de esta manera, poder emplear diferentes catalizadores específicos en cada etapa que conlleven a unos resultados más satisfactorios (ver Figura 11). Sin embargo, se debe tener en cuenta que esta posibilidad sólo puede ser justificable económicamente si se lleva a cabo utilizando catalizadores de bajo coste al menos en alguna de las etapas [81].

Tabla 8. Comparación entre los procesos de craqueo catalítico *in situ* y los procesos de craqueo catalítico *ex situ*.

Procesos de mejora <i>in situ</i>	Procesos de mejora <i>ex situ</i>
Reactores en continuo solamente	Diferentes disposiciones de reactores en los que se pueden incluir los reactores de lecho fijo. La formación de coque debe ser minimizada para la utilización de los reactores de lecho fijo.
Menor coste debido a la utilización de un solo reactor.	Mayor coste debido a la utilización una unidad separada que actúe como reactor catalítico.
El catalizador se somete a mezclas con la biomasa, minerales/cenizas y el char.	La biomasa, minerales/cenizas o el char son separados previamente al proceso.
Necesidad de un mayor reemplazamiento de catalizador debido principalmente a la desactivación irreversible debido a la deposición de materia inorgánica en el mismo.	Menor reemplazamiento de catalizador por contaminación mediante materia inorgánica. Necesidades de utilización de ciclones previos al reactor.
Operaciones similares a las llevadas a cabo en el proceso de pirólisis convencional.	Flexibilidad en las condiciones de operación (temperatura, tiempo de contacto...) en comparación con los procesos de pirólisis convencional. Permite optimizar los parámetros con el objetivo de mejorar la eficiencia, la producción de líquido o la desactivación del catalizador.

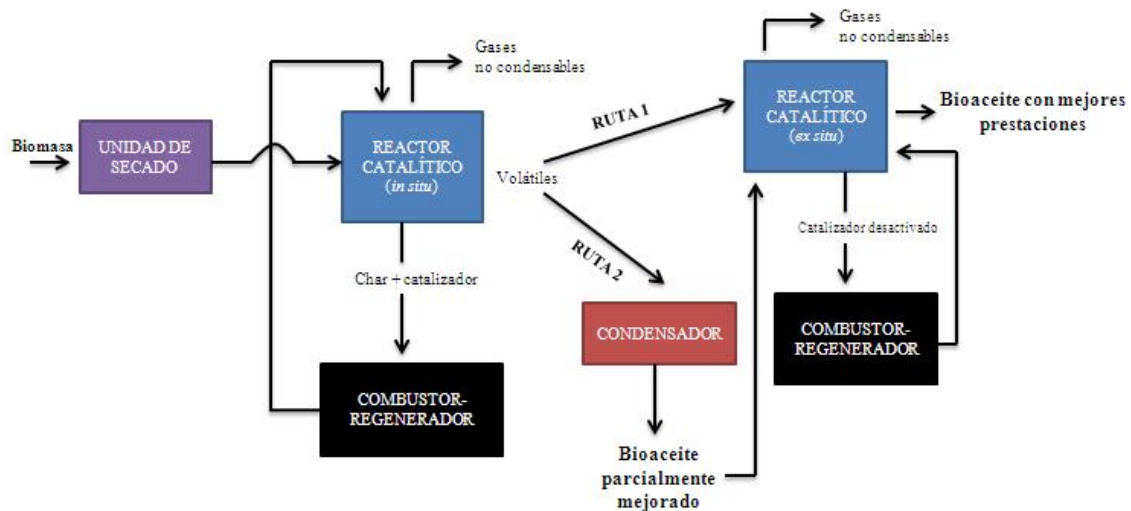


Figura 11. Propuesta para proceso de mejora del bioaceite en cascada que implica el proceso de pirólisis catalítica en un primer paso seguido de un proceso de craqueo catalítico *ex situ*. La ruta 1 implica el transporte de la fracción volátil liberada en el reactor catalítico *in situ* de una manera directa al reactor catalítico *ex situ*. La ruta 2 implica la condensación de la fracción volátil liberada en el reactor catalítico *in situ* y el posterior transporte hacia el reactor catalítico *ex situ*.

No obstante, para todas las tecnologías expuestas, existe la necesidad de ser desarrolladas a escalas piloto o industriales y mejorar los presentes resultados en términos de eficiencia del proceso y calidad del producto obtenido.

En los siguientes apartados y a partir de estas consideraciones iniciales, se describirá el potencial de cada una de estas tecnologías junto con los resultados más relevantes obtenidos y se marcarán las pautas para mejorar y continuar con la investigación. Concretamente, se hará mayor hincapié en tres tecnologías consideradas como potenciales para llevar a cabo el proceso de mejora del bioaceite a grandes escalas: (i) el proceso de copirólisis de biomasa con promotores plásticos, cuyo desarrollo y optimización se encuentra en los compases iniciales de la investigación, (ii) el proceso de pirólisis catalítica y (iii) el craqueo catalítico de los vapores del bioaceite con zeolitas, siendo estas dos últimas tecnologías las que muestran un mayor interés para la comunidad científica, como queda patente en el rápido incremento del número de investigaciones publicadas en los últimos años sobre estos procesos (ver Figura 12).

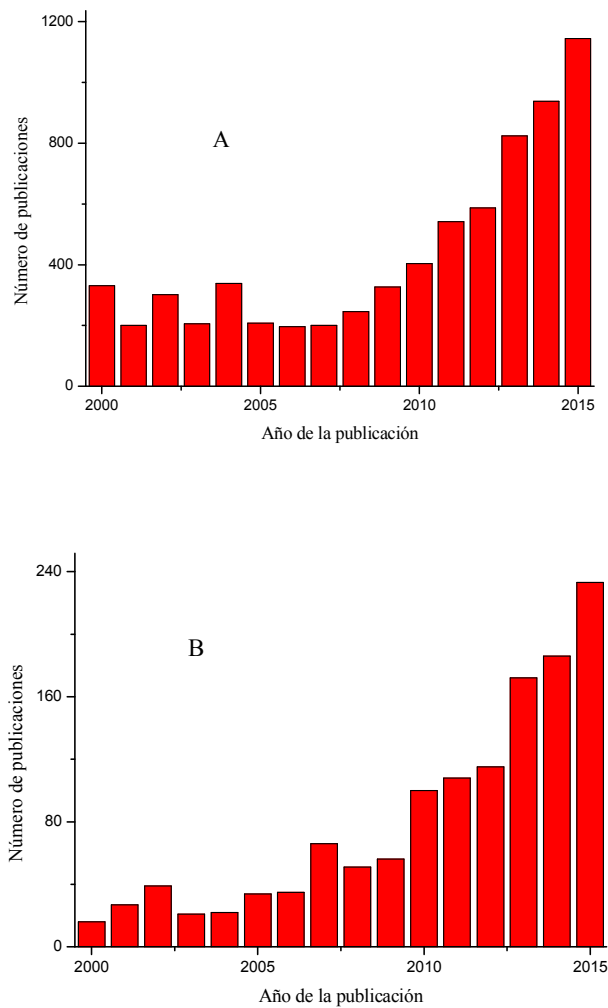


Figura 12. Evolución del número de publicaciones en revistas científicas internacionales desde el año 2000 de los procesos de pirólisis catalítica *in situ* (A) y del craqueo catalítico de los vapores del bioaceite con zeolitas (B).

2.1 Estrategia I: copirólisis de biomasa y promotores de tipo plástico

En los últimos años se ha comenzado a plantear la copirólisis con residuos plásticos como una solución simple y efectiva para producir bioaceites con mejores prestaciones sin la necesidad de la adición de un catalizador. La utilización de esta técnica no sólo plantea reducir los costes asociados con la incorporación de un catalizador, sino que también pretende resolver ciertos problemas relativos al tratamiento y la disposición de residuos, así como reducir los costes asociados a esta tarea en los vertederos. En este sentido, cabe destacar que la producción de materiales de tipo plástico ha ido aumentando cada año desde 1950 [82]. Dicha evolución, la cual se muestra resumida en la Tabla 9, ha permitido alcanzar la significativa producción de 311

millones de toneladas el pasado año 2014. Debido a las elevadas producciones de este tipo de materiales, se estima que en Europa se están perdiendo grandes cantidades de recursos de gran valor económico debido a la disposición de al menos 8 millones de toneladas por año de residuos plásticos en los vertederos. De este modo, se puede afirmar que los residuos plásticos conforman en la actualidad una materia prima globalmente disponible y en abundancia.

Tabla 9. Evolución de la producción de plásticos en millones de toneladas por año desde el año 2004 hasta el año 2014 tanto a nivel europeo como a nivel mundial.

Año	Producción de plásticos (millones de toneladas por año)	
	Mundial	Europa
2004	225	60
2007	257	65
2009	250	55
2011	279	58
2012	288	57
2013	299	58
2014	311	59

Fuente:[82]

Desde hace años, varios autores como *Scott et al.* [83] en 1990, *Kaminsky et al.* [84], *Conesa et al.*[85] o *Williams et al.* [86] en 1997 plantearon el proceso de pirólisis con residuos plásticos como el PE, PP, PS y otros materiales de similares características como los NFU. Estos autores mostraron que era posible llevar a cabo el proceso de pirólisis obteniendo rendimientos significativos a una fracción líquida con buenas prestaciones debido al alto contenido en volátiles y el bajo contenido de oxígeno de dichas materias primas. Dichos procesos han ido evolucionando tecnológicamente y actualmente se pueden encontrar extensas revisiones como las publicadas por *Kunwar et al.* [87] y *Sharuddin et al.* [88] en 2016 en relación a la pirólisis de plásticos o las llevadas a cabo por *Martínez et al.* [89] y *Williams* [90] en 2013 en relación a la pirólisis de NFU. Dichos trabajos han llevado a la conclusión de que, con unas condiciones de operación determinadas, dichos materiales pueden ser adecuados para llevar a cabo el proceso pirólisis de forma satisfactoria y obtener un combustible líquido con buenas prestaciones y compatible con las actuales infraestructuras.

Por otro lado, el proceso de copirólisis de biomasa con otros materiales, proceso en el cual se involucran al menos dos materias primas, se encuentra menos desarrollado y todavía quedan por definir los parámetros óptimos que permitan obtener unos resultados satisfactorios.

El nivel de éxito de esta técnica radica en la aparición de efectos sinérgicos favorables tras la devolatilización conjunta de la biomasa y otras materias primas. De este modo, la interacción entre los radicales desprendidos durante el proceso de devolatilización de ambas materias primas debería conducir a una serie de reacciones para acabar formando un nuevo producto líquido con mejores propiedades [91].

Por otra parte, la idea de realizar la mezcla física de un bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa con un aceite obtenido tras la pirólisis de residuos de tipo plástico resulta inviable, no solo desde un punto de vista económico, donde la realización de ambos procesos de una manera independiente multiplicaría los costes, sino también desde un punto de vista fisico-químico, ya que ambos líquidos son inmiscibles entre sí, debido a la naturaleza polar característica de los bioaceites de biomasa y la naturaleza apolar de los aceites obtenidos a partir de residuos plásticos. Además, teniendo en cuenta los factores económicos, se ha demostrado que el proceso de copirólisis resulta ser más rentable que el proceso de pirólisis de biomasa convencional y por ello, presenta un mayor potencial para su desarrollo comercial [92].

El desarrollo operacional para llevar a cabo el proceso de copirólisis es de similares características al proceso de pirólisis de biomasa convencional, en el cual se pueden destacar tres etapas como son la preparación de las muestras, la reacción de copirólisis y la condensación de la fracción líquida. En general, el rango de temperaturas óptimo para llevar a cabo el proceso se sitúa entre 400-600°C con el objetivo de maximizar la fracción líquida obtenida, sin embargo, la elección de la temperatura óptima depende directamente de la naturaleza de las materias primas utilizadas. Por tanto, la realización de análisis termogravimétricos (TGA) con el objetivo de estudiar el comportamiento térmico de los materiales debe partir como una condición necesaria antes de fijar las condiciones para llevar a cabo el proceso [93].

Hasta el momento, las experiencias llevadas a cabo con biomasa y diferentes residuos plásticos como PE, PP, PS o los NFU, han llegado a mostrar datos prometedores en la mejora del bioaceite, no solo incrementando el rendimiento a la fracción líquida obtenida, sino también mejorando algunas de sus propiedades como combustibles, reflejadas principalmente en una reducción del contenido de oxígeno y un consecuente aumento de su poder calorífico, así como una reducción de su acidez y su contenido de agua de manera considerable [89][94][95][96]. De acuerdo a los trabajos llevados a cabo por *Brebu et al.* [97], *Paradela et al.* [96] y *Jeon et al.* [98], a través de este proceso ha sido posible aumentar más de un 20% el rendimiento a la fracción líquida en comparación con el proceso de pirolisis de biomasa convencional, a la vez que se aumenta el poder calorífico de una manera significativa hasta valores cercanos a 45 MJ/kg. Dichos valores han sido alcanzados trabajando con mezclas al 50% en peso de biomasa y otros polímeros sintéticos como el PS o el PP.

El tipo de reactor también juega un papel importante en el proceso. Aunque la aparición de efectos sinérgicos depende de varios factores operacionales como la temperatura, el tiempo de residencia de los volátiles o la rampa de calentamiento [99], como norma general, cuanto mejor es el contacto entre ambas materias primas, mayor es la interacción entre los radicales de las mismas y por tanto, cabe esperar la aparición de efectos sinérgicos más fácilmente [100]. De este modo, los reactores de lecho fijo han resultado tener un gran nivel de éxito debido al buen contacto entre los materiales [100]. Estos reactores junto con los reactores de lecho fluidizado en los que se ha operado en continuo de forma satisfactoria, han sido los más estudiados hasta la fecha en relación al proceso de copirólisis. De hecho, la utilización de otros tipos de reactores que permitan la operación en continuo es muy limitada y, por lo tanto, es de gran interés estudiar el posible uso de otros tipos de reactores como los reactores de tipo tornillo sin fin, debido a la alta versatilidad y eficiencia que han demostrado este tipo de instalaciones en el tratamiento en continuo de las distintas materias primas por separado.

2.1.1 Neumáticos fuera de uso

Los NFU son un residuo prácticamente indestructible con el tiempo debido que han sido estrictamente diseñados para resistir unas duras condiciones de rodadura, tanto mecánicas como meteorológicas, por lo que su reciclado o su post-tratamiento resulta una tarea compleja [101]. Finalizada su vida útil los NFU se convierten en residuos y su creciente y masiva utilización se ha convertido en un grave problema. Sólo unos pocos están en condiciones de volverse a utilizar y además, su disposición en vertederos está prohibida desde hace unos años [102]. La generación anual de NFU se estima en un número alrededor de 1.5 billones, mientras que aproximadamente 4 billones se sitúan repartidos en diferentes vertederos [103], por lo que se debe buscar una alternativa que permita el aprovechamiento del elevado potencial material y energético que presentan.

Los neumáticos están compuestos en su mayor parte por una fracción orgánica, formada por caucho vulcanizado y otros aditivos, y otra fracción de carácter inorgánico, formada por un entramado metálico, que es fácilmente recuperable y se recicla en forma de chatarra. La parte orgánica presenta un elevado potencial energético y químico. Aproximadamente la mitad de la masa del neumático desmetalizado es caucho, tanto natural como sintético. El caucho natural procede del árbol *hevea*, mientras que el caucho sintético se obtiene por polimerización de algunos productos procedentes de la destilación del crudo del petróleo, como el copolímero de estireno-butadieno y el polibutadieno. Otro constituyente importante, con aproximadamente una tercera parte en peso, es el negro de carbón añadido como refuerzo para mejorar las propiedades

mecánicas. El negro de carbón, material procedente del petróleo, está constituido por partículas de grafito de muy pequeño tamaño obtenidas a baja temperatura, de manera que su superficie queda activada debido a la presencia de grupos polares carboxilo u oxidrilo, que aumentan la resistencia a la rotura y el módulo de elasticidad del caucho final. Como productos minoritarios añadidos se encuentran los plastificantes (aceites minerales y de tipo éster) y también destaca el contenido en azufre añadido durante el proceso de vulcanizado.

Los NFU, tanto de turismos como de vehículos pesados tienen aplicaciones directas donde pueden ser reciclados. Sus propiedades químicas y físicas los convierten en una fuente valiosa de recursos. Su forma, peso y elasticidad los hacen candidatos para numerosas aplicaciones ya sean enteros, cortados, granulados o pulverizados. Sin embargo, las principales alternativas que se están estudiando y desarrollando deben seguir el orden de jerarquía que se estableció en la Ley de Residuos 10/1998 [104]: reducir, reutilizar, reciclar y como última alternativa valorizar energéticamente los NFU, evitando y prohibiendo el vertido. Actualmente los NFU se reciclan en plantas de tratamiento y se reutilizan en diferentes aplicaciones como carreteras, zonas de ocio, suelas de calzado, entre otras. Sin embargo, para cubrir el total procesamiento de los mismos es necesario implementar procesos para su valorización energética.

Por estos motivos, resulta de alto interés el desarrollo y estudio de diferentes técnicas que permitan reducir el problema de la generación de NFU, teniendo en cuenta el aprovechamiento energético y la recuperación de materiales con el mínimo impacto medioambiental posible.

2.1.2 Copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso

Tal y como se ha descrito en la sección 1.6, el bioaceite procedente tras el proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica presenta varios inconvenientes que impiden su aplicación directa en las actuales infraestructuras y por tanto, necesita una mejora. Para ello, la valorización energética conjunta de los NFU con la biomasa mediante el proceso de pirólisis parte como una alternativa prometedora para mejorar el bioaceite y alcanzar las exigencias en términos de calidad requeridas para su utilización. Esta premisa, surge a partir de los numerosos trabajos en relación a la pirólisis de NFU llevados a cabo con relativo alto grado de éxito recopilados en las revisiones anteriormente citadas [89][90]. Los NFU, debido a su alto contenido en materia volátil, su bajo contenido en cenizas y en oxígeno y su alto poder calorífico, incluso mayor que el carbón y otros derivados del petróleo (ver Tabla 10), se

convierten en una materia prima atractiva para llevar a cabo el proceso de copirólisis. Si se realiza una comparación entre las propiedades de ambas materias primas, tal y como se muestra en la Tabla 10, se observa que, generalmente, el contenido de carbono de la biomasa está en un rango comprendido entre 40-60% en peso, mientras que el contenido de oxígeno se encuentra entre un 42-48% en peso, motivo por el cual el bioaceite resultante presenta un alto contenido en oxígeno. Por el contrario, los NFU presentan un alto contenido de carbono y muy bajo contenido de oxígeno, los cuales corresponden con un 85-90% y un 1-5% en peso, respectivamente. Por tanto, si el proceso de pirólisis es llevado a cabo conjuntamente con ambos materiales, es de esperar que los contenidos de C, H y O puedan llegar a un compromiso, encontrándose una fracción líquida con mejores propiedades en vista a su aplicación como combustible.

Tabla 10. Valores obtenidos en el laboratorio del análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la biomasa lignocelulósica y de los neumáticos fuera de uso (NFU).

Propiedad	Biomasa	NFU
Análisis inmediato (% en peso)		
Humedad	10-30	0.7-0.9
Cenizas	0.2-0.4	2-10
Volátiles	75-80	58-74
C. Fijo	12-16	20-32
Composición elemental (% en peso)		
Carbono	40-60	85-90
Hidrógeno ¹	5-7	7-9
Nitrógeno	0,07	0.2-0.5
Azufre	0,00	0.5-2
Oxígeno ²	42-48	1-5
PCIp. ISO (MJ/kg)	13-17	35-40

¹ El % de hidrógeno dado incluye el hidrógeno de la humedad

² Calculado por diferencia

De la misma manera que ocurre con la pirólisis de la biomasa, las características y los rendimientos de las distintas fracciones encontradas tras la pirólisis de NFU dependen principalmente de las condiciones operacionales establecidas en el proceso (temperatura, tiempo de residencia, rampa de calentamiento, etc), las cuales igualmente dependen del tipo de reactor tal y como muestran *Díez et al.* [105] y *Aylón et al.* [106] en sus respectivos trabajos. Igualmente, las características del neumático ejercen una notoria influencia en el proceso [107].

El producto líquido obtenido tras la pirólisis de NFU, formado por una mezcla de parafinas, olefinas y compuestos aromáticos, se caracteriza por poseer unas buenas características para su aplicación como combustible. La Tabla 11 refleja las principales propiedades de estos líquidos, así como aquellas de los bioaceites obtenidos tras la pirólisis de biomasa lignocelulósica a modo de comparación. Como se puede observar, el aceite obtenido tras la pirólisis de NFU presenta unas buenas propiedades físico-químicas, de las cuales cabe destacar su bajo contenido de agua y de oxígeno, su alto PC, comparable a otros combustibles comerciales convencionales, y un elevado contenido de compuestos aromáticos y, por tanto, con potencial para ser utilizado con fines energéticos [108]. Otro subproducto importante de la reacción de pirólisis de NFU es el char, el cual representa un 30-40% aproximadamente de la fracción inicial de NFU, y está compuesto en su mayoría por negro de carbón (90%) procedente de fuentes de combustibles fósiles. Cabe destacar que, dependiendo de las condiciones de operación del proceso, hasta un 70% en peso de todo el contenido de azufre presente en los NFU puede ser retenido en el char junto con los elementos inorgánicos añadidos en la manufactura del mismo ya que, a las temperaturas de trabajo, no son devolatilizados [89].

Tabla 11. Caracterización general del líquido obtenido a partir de la pirólisis de biomasa y de la pirólisis de neumáticos fuera de uso.

Propiedad	Bioaceite	Líquido de pirólisis de NFU
Contenido de H ₂ O (% en peso)	15-30	<1
pH	2.5	5.8
TAN (mg KOH/g)	70-110	5
Viscosidad a 40°C (cP)	40-100	8.4
Densidad (kg/L)	1.2	0.9
Composición elemental (% en peso)		
Carbono	54-58	84-88
Hidrógeno ¹	5-7	10-12
Nitrógeno	0-0.2	0.4-1.5
Azufre	<0.05	0.6-1.7
Oxígeno ²	35-45	0.1-2
PC (MJ/kg)	16-19	43-45
Peso molecular (kg/kmol)	370-550	142.5
Saturados (%)	21.3	5.5
Aromáticos (%)	6.0	65.2
Polares (%)	72.7	29.3
Flash point (°C)	40-110	23

¹ El % de hidrógeno dado incluye el hidrógeno de la humedad

² Calculado por diferencia

El efecto que tiene la incorporación de los NFU en la pirólisis de biomasa no ha sido ampliamente estudiado, pero merece la pena destacar algunos trabajos donde el resultado obtenido ha alcanzado con relativo éxito los objetivos propuestos, como el llevado a cabo por *Cao et al.* [109] en 2009. Estos Autores demostraron que, al incorporar un 40% y un 60% en peso de NFU en un reactor de lecho fijo, existía cierta transferencia de hidrógeno asociada con la incorporación de NFU que conllevaba la obtención de un líquido con mejores propiedades. Dicha mejora quedó reflejada en un aumento del ratio H/C en un 10 y 15%, respectivamente, y disminuciones del contenido de oxígeno del líquido hasta valores del 7 y 5% al incorporar dichas proporciones de NFU en la alimentación, valores significativamente mejorados respecto al 23% de oxígeno inicial del bioaceite obtenido tras la pirólisis de biomasa solamente. Además, estos autores observaron que la presencia de una gran cantidad de especies de radicales libres producidos por la pirólisis de la biomasa suprimía la formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs), compuestos no deseados de alto peso molecular producidos durante la pirólisis de neumáticos [110][109]. Las mismas tendencias positivas fueron reportadas posteriormente por *Uçar et al.* [111] tras la realización de varias pruebas con diferentes proporciones de NFU en un reactor de lecho fijo a 500°C, si bien en este caso se observó que la copirólisis de ambas materias primas daba lugar a una fracción líquida separada en dos fases. Estos autores mostraron que la proporción de NFU en la alimentación jugaba un papel influyente en el proceso, alterando positivamente las propiedades de la fase orgánica del líquido obtenido, es decir, presentando un menor contenido de oxígeno y un mayor PC en comparación con el bioaceite obtenido con biomasa solamente. Sin embargo, este resultado es diferente al obtenido tras el estudio llevado a cabo recientemente por *Abnisa et al.* [112]. Estos autores observaron que, tras el proceso, se obtenía una fracción líquida dividida en 3 fases claramente diferenciadas. En dicha experimentación conviene resaltar que la fracción acuosa disminuía a medida que aumentaba la proporción de NFU en la alimentación, y la fracción orgánica obtenida (en comparación con aquella obtenida tras el proceso convencional de pirólisis) presentaba unas propiedades mejoradas en términos de menor contenido de oxígeno y mayor PC. En resumen, los resultados reportados hasta la fecha siguen una misma tendencia general que implica una mejora de las propiedades de la fracción líquida. Sin embargo, existen ciertas discrepancias en los resultados en cuanto a la cantidad de fases obtenidas, por lo que es necesario profundizar en mayor medida en la investigación que permita optimizar las variables del proceso y encontrar una disposición adecuada para llevarlo a cabo.

Además, antes de llevar a cabo el proceso se debe tener en cuenta una consideración fundamental. Para obtener un producto líquido óptimo, tanto en términos de rendimiento como en términos de prestaciones, es necesario ajustar la proporción de biomasa y NFU. Focalizado el objetivo del proceso en mejorar el bioaceite obtenido tras la pirólisis de biomasa solamente, la

proporción de NFU incorporada ha de ser menor que la propia biomasa, esta última considerada como la materia prima principal. Esta consideración es condición necesaria debido a varios motivos. Por una parte, la producción de NFU (así como otros residuos plásticos) es generalmente menor que la disponibilidad de biomasa lignocelulósica y por tanto, dichas materias primas deben ser capaces de cubrir todo el procesado de la biomasa fijando una determinada proporción. Por otra parte, existe un motivo medioambiental por el cual los NFU deben tener otras aplicaciones prioritarias a su valorización energética siguiendo el principio de jerarquía.

2.2 Estrategia II: pirólisis catalítica

La pirólisis catalítica o los procesos *in situ* son aquellos en los que el catalizador se encuentra en contacto directo con la biomasa durante el propio proceso de pirólisis. La presencia de dichos catalizadores permite obtener mejoras sustanciales en las propiedades del bioaceite. De este modo, es posible obtener, en un paso relativamente económico, un producto con mejores prestaciones y de una naturaleza más parecida a los derivados del petróleo [113][114] de tal manera que sus posteriores procesos de mejora pueden ser minimizados o, en el mejor de los casos, ser evitados.

En la literatura es posible encontrar numerosos estudios sobre el proceso de pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica, los cuales han sido recopilados recientemente en amplias revisiones como las llevadas a cabo por *Asadieragui et al.*[115] y *Carpenter et al.* [80], donde se ha estudiado la aplicación de distintos catalizadores a través de diferentes configuraciones de reactores y fijando unas condiciones de operación determinadas. Estos estudios demuestran que, aunque en este tipo de pirólisis se produce menor cantidad de líquidos (entorno al 50% en peso), la incorporación de un catalizador óptimo puede llevar a la producción de biocombustibles mejorados de una forma sencilla.

El producto líquido final se compone de dos fases, una fase acuosa, rica en agua y en compuestos ácidos y una fase más pesada, donde se concentran los compuestos desoxigenados junto con distintos compuestos orgánicos oxigenados de distinta naturaleza. Debido a sus características, esta última fase, también denominada fase orgánica, sería la apropiada para ser usada como materia prima en la producción de biocombustibles de segunda generación en una biorefinería una vez desarrollados los procesos adecuados para su refinado, o bien en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) existente en las presentes refinerías de petróleo, una vez conseguida su compatibilidad con las actuales infraestructuras [116].

Uno de los inconvenientes a nivel de investigación radica en que en la mayoría de los estudios encontrados en la literatura se desarrollan en sistemas de laboratorio a pequeña escala, y por tanto, existe un gran vacío de información respecto del funcionamiento del proceso y el diseño a escalas mayores. En los últimos años, algunas compañías como *KiOR* [117], *Anellotech* [118] y *Gas Technology Institute (GTI)* [119][120] han tratado de impulsar proyectos de procesos de pirólisis catalítica a escalas piloto, o incluso a escalas comerciales, con diferente grado de éxito. Como es de esperar en este tipo de magnitudes, la información precisa sobre el proceso en términos de rendimientos de los productos, calidad del bioaceite obtenido o los problemas de operación, es difícil de conseguir.

Ya focalizando la atención en el propio proceso de pirólisis catalítica, cabe señalar que los parámetros más importantes a controlar y a optimizar en el mismo son los siguientes: la temperatura de la reacción, la relación entre biomasa y catalizador y el tiempo de residencia de la biomasa y de los volátiles.

El primero de ellos, la temperatura, es uno de los factores clave para asegurar una buena eficiencia del proceso ya que afecta directamente a la velocidad de las reacciones catalizadas en fase de vapor [121], sin embargo, se encuentra normalmente limitada por la temperatura considerada como óptima para llevar a cabo el proceso de pirólisis. Esta falta de flexibilidad en este parámetro es debida a que en dicho proceso la biomasa se encuentra en contacto directo con el catalizador desde un principio dentro del propio reactor. Varios han sido los trabajos que han optimizado la temperatura en el proceso convencional de pirolisis para llevar a cabo posteriormente el proceso de pirólisis catalítica a la temperatura considerada como óptima. Uno de ellos, es el estudio llevado a cabo por *Piütin* [122] en el cual, tras realizar varias pruebas previas en un reactor de lecho fijo a diferentes temperaturas (400, 500, 550 y 700°C) para la posterior introducción de MgO como catalizador, se encontró un máximo en la producción de bioaceite a 550°C. Estos autores, concluyeron que las reacciones secundarias entre los volátiles desprendidos y la posterior descomposición del char a mayores temperaturas, en concreto a temperaturas mayores de 600°C, conllevaba una disminución de la fracción líquida y por tanto, 550°C era la temperatura óptima para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica. Por otra parte, otros autores han encontrado la misma tendencia, pero a diferentes temperaturas, al estudiar directamente el proceso de pirólisis catalítica a distintas temperaturas. En el estudio llevado a cabo por *Aysu et al.* [123], tras varias pruebas catalíticas en un reactor de lecho fijo con diferentes catalizadores (Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , ZnCl_2 , Al_2O_3) a diferentes temperaturas (350 - 550°C), los autores observaron que temperaturas mayores de 450°C implicaban una reducción en la fracción líquida obtenida, siendo 450°C la temperatura que maximizaba dicha producción de bioaceite para todos los catalizadores. Como se puede observar, estos últimos resultados referentes a la variación de la temperatura en el proceso de pirólisis catalítica siguen la misma

tendencia que los obtenidos en el proceso de pirólisis de biomasa convencional donde, generalmente, el máximo rendimiento de bioaceite se produce en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 550°C y disminuye a medida que aumenta la temperatura debido a la aparición de reacciones secundarias indeseadas [124]. Por otra parte, la temperatura de reacción no solo influye en el rendimiento de las diferentes fracciones obtenidas sino que también puede influir directamente en la actividad catalítica y en la consecuente desactivación del catalizador. Un ejemplo de ello, es el estudio llevado a cabo por *Zhang et al.* [125], en el cual, si bien utilizaron un compuesto modelo para llevar a cabo el estudio de la desactivación de zeolitas HZSM-5 (Si/Al=30), en concreto un compuesto de tipo furano, encontraron que, a mayores temperaturas de reacción, aparecían depósitos de carbón principalmente causados por el aumento de la fracción de compuestos poliaromáticos y, por tanto, indicando que el proceso de desactivación estaba directamente relacionado con el aumento de la temperatura. Por tanto, a la vista de los resultados recopilados en la literatura, queda patente que la temperatura se convierte en uno de los factores que mayor influencia tiene en el proceso, si no el mayor, por lo que es de vital trascendencia optimizarlo de manera precisa para obtener unos resultados satisfactorios tanto en términos de rendimientos, como para asegurar un buen comportamiento del catalizador.

Otro parámetro fundamental es la relación entre la biomasa y el catalizador. Se trata de un factor que debe ser optimizado con exactitud, de tal manera que se consiga garantizar una suficiente área de contacto para la adsorción de los vapores de la pirólisis en los sitios activos del catalizador. Cuando la cantidad de catalizador no es suficiente, los vapores desprendidos tras la pirólisis podrían salir del reactor sin ser modificados, obteniéndose una mezcla de líquido catalizado y no catalizado. Por otra parte, en el caso de utilizar un exceso de catalizador, el proceso podría verse afectado de forma económica y además, los vapores podrían sufrir un mayor nivel de craqueo que diera lugar a la formación de compuestos no deseados. Un claro ejemplo de la influencia de este parámetro en el proceso se puede encontrar en el trabajo anteriormente mencionado llevado a cabo por *Pütün* [122] donde quedó patente que, a medida que aumentaba la cantidad de catalizador en el proceso, concretamente desde un 5 a un 20% en peso, se evidenciaba una disminución en la producción de bioaceite, aumentando por el contrario la fracción sólida y gaseosa. El mismo efecto evidenciaron *Zhou et al.* [126] al trabajar con varias proporciones de ZnO en un reactor de lecho fijo donde, una mayor proporción de catalizador conllevaba una disminución en la producción de bioaceite. Por otra parte, otros estudios como el llevado a cabo por *Wang et al.* [127] en 2010, mostraron que a medida que aumentaba la proporción de los catalizadores (zeolitas ZSM-5, Al-SBA-15 y alúmina), en concreto hasta un 20% en peso, se producían diferentes tendencias para cada uno de los catalizadores en la producción del líquido. Por tanto, la relación de catalizador/biomasa óptima esta intrínsecamente relacionada con el catalizador utilizado. Por último, cabe destacar que, si

bien es posible que se produzca una disminución en la producción de bioaceite tras el proceso catalítico, la mayoría de los trabajos muestran un bioaceite con mejores propiedades (más desoxigenado y con un mayor PC) una vez optimizada la relación catalizador/biomasa.

El tiempo de residencia de la fracción volátil también juega un papel determinante. El objetivo que se persigue es conseguir tiempos de residencia del gas cortos seguidos de un enfriamiento rápido del mismo para prevenir reacciones secundarias indeseadas y así, obtener mayores rendimientos a líquido y de mejor calidad. Estas reacciones secundarias, principalmente reacciones de polimerización u oligomerización de los vapores deseados, tienen su origen normalmente en las zonas calientes cercanas al condensador o, en algunos casos, pueden ser catalizadas por el propio catalizador o la presencia de minerales en el sistema [128]. Por tanto, es necesario optimizar el flujo de gas portador para lograr un equilibrio entre el tiempo necesario para llevar a cabo las reacciones catalíticas, es decir, el tiempo de contacto entre la fracción volátil y el catalizador, y la aparición de reacciones secundarias indeseadas.

Prueba de ello es el estudio llevado a cabo por *Auta et al.* [129] que, tras realizar diferentes pruebas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalizador en una planta equipada con un reactor de lecho fijo con diferentes flujos de arrastre, en concreto 100, 200 y 300 mL/min, y por tanto con diferentes tiempos de residencia de la fracción volátil, encontraron un máximo en la producción de bioaceite al trabajar con el valor intermedio. De la misma manera que ocurría al optimizar la temperatura, también es posible optimizar el tiempo de residencia de la fracción volátil antes de llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica para asegurar una mayor producción de líquido. Un ejemplo de ello, es el resultado reportado por el ya mencionado trabajo llevado a cabo por *Püttilin* [122]. En dicho trabajo se aplicaron diferentes flujos de gas de arrastre (N_2), en concreto, 50, 100, 200 y 400 mL/min llegando a la conclusión de que a 200 mL/min (correspondiente con un tiempo de residencia intermedio) se obtenía una mayor producción de bioaceite, minimizando la aparición de reacciones secundarias para asegurar la mayor producción de bioaceite en el posterior proceso catalítico. Ambos resultados están en línea con el trabajo llevado a cabo por *Zhou et al.* [95], en el cual se concluía que un tiempo de residencia pequeño en el proceso de pirólisis, puede maximizar la aparición de reacciones secundarias indeseadas (craqueo térmico, repolimerización, formación de char), mientras que tiempos de residencia demasiado elevados, pueden afectar al proceso de condensación de los productos, quedando patente que tiempos de residencia intermedios mejoran la calidad y la cantidad del bioaceite. De este modo, queda reflejado el papel influyente que puede adoptar este parámetro en los rendimientos de las diferentes fases.

Como es de esperar, la selección del catalizador también juega un papel fundamental en el proceso. Para poder llevar a cabo el proceso de una manera técnica y económicamente viable

es altamente recomendable que los catalizadores cumplan unos requisitos determinados. Hasta el momento, varios han sido los autores que han analizado el comportamiento de diversos catalizadores, entre los que destaca la utilización de zeolitas microporosas o aluminosilicatos mesoporosos [130][131]. Dichos catalizadores han llevado a una mejora de las propiedades del bioaceite, sin embargo, todavía quedan varios retos a superar, los cuales se centran principalmente en la mejora de la estabilidad y la eficiencia de los mismos. Concretamente, algunos estudios como los llevados a cabo por *French et al.*[132] y *Stefanidis et al.* [133] han mostrado que la utilización de zeolitas tipo ZSM-5 en reactores de lecho fijo llevan a la obtención de un bioaceite con menor contenido de oxígeno, consiguiendo a su vez una reducción significativa de compuestos indeseados para su aplicación energética (como ácidos o fenoles) y un aumento de la fracción aromática. En relación a este tipo de proceso, cabe destacar el trabajo llevado a cabo por *Paasikallio et al.* [134] en el cual se estudió el proceso de pirólisis catalítica en un reactor de lecho fluidizado a una escala más representativa, fijando una alimentación 20 kg/h de biomasa y llegando a producir un total de 250 kg de biocombustible líquido. En dicho estudio se observó que la calidad del bioaceite permanecía constante tras 4 días de operación, obteniéndose una reducción del contenido de oxígeno de aproximadamente un 50%. Sin embargo, el comportamiento del catalizador no seguía una tendencia estable, encontrándose depósitos de coque y minerales sobre su superficie así como cambios en su morfología, reflejados mediante una disminución de su área microporosa así como cambios en su cristalinidad, respectivamente. Si bien el coque puede ser eliminado optimizando el proceso de regeneración del catalizador, dichos cambios en la morfología de la zeolita junto con la desactivación producida por minerales, evidencian claramente que el tiempo de vida de este tipo de catalizadores está limitado, lo cual debe tenerse en cuenta seriamente para el diseño de este tipo de procesos a grandes escalas. De este modo, se puede concluir que existe cierto problema asociado con la desactivación del catalizador y a su vez, un gran vacío de información sobre cómo estos catalizadores se comportan con la actividad cíclica en este tipo de procesos.

De este modo, la desactivación del catalizador supone un problema tanto económico como técnico a la hora de llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica. Normalmente, el fenómeno de desactivación del catalizador tiene lugar por la deposición de coque en las superficies activas del mismo. El proceso de formación de coque ha sido ampliamente investigado y reportado por *Gayubo et al.* [138], los cuales identifican a los compuestos fenólicos y los aldehídos como los mayores precursores de formación de coque, siendo el bajo ratio H/C del bioaceite uno de los factores limitantes. La regeneración del catalizador desactivado debido a la deposición de coque es posible mediante tratamientos con oxígeno quemando el coque y eliminando el carbón en forma de CO₂. Normalmente, el catalizador utilizado es transportado a un reactor secundario donde se produce la reactivación del

catalizador. Por ello, debe determinarse la cantidad de catalizador en circulación basada en el tiempo de regeneración del mismo. Además, como se ha podido observar, hay que tener en cuenta la posibilidad de aportar una cierta cantidad de catalizador adicional al proceso debido a la desactivación irreversible del mismo y a otros fenómenos como la atrición o segregación. Por ello, a la hora de seleccionar un catalizador óptimo se debe tener en cuenta que sus propiedades puedan soportar el desgaste tras varios ciclos sucesivos de pirólisis/regeneración.

Otra ruta que conlleva la desactivación del catalizador implica la deposición de minerales la cual, lleva una especial atención ya que se trata de un proceso irreversible. Esta pérdida de eficiencia del catalizador puede alterar los rendimientos del proceso, normalmente a través de una mayor formación de agua y gas, afectando negativamente al rendimiento de la fracción líquida obtenida. El proceso de desactivación se produce habitualmente por el contacto directo entre la biomasa (especialmente el char producido) y el catalizador, por lo que evitar este fenómeno resulta una tarea complicada en los procesos *in situ*. Esta tarea, puede llevarse a cabo eliminando las cenizas después del proceso de regeneración mediante dispositivos de separación como ciclones de alta eficiencia que irían situados a la salida del regenerador o bien, mediante la separación del char en un proceso previo a la regeneración del catalizador, siendo esta última la ruta más viable. Este fenómeno de desactivación ha sido contrastado por varios autores. En el trabajo mencionado anteriormente llevado a cabo por *Paasikallio et al.* [134] se encontró una correlación lineal entre la concentración de los metales alcalinos (Ca, P, K, Mg) presentes en el catalizador (HZSM-5) y la pérdida de acidez del mismo, indicando que dichos metales alcalinos sustituían las funcionalidades protónicas del catalizador reduciendo la acidez del mismo con el tiempo y, por tanto, disminuyendo su capacidad catalítica. Si bien el porcentaje de desactivación encontrado tras 4 días de operación pudo considerarse bajo, es de esperar que dicho porcentaje vaya aumentando irreversiblemente con el tiempo hasta producir la desactivación total del catalizador, por lo que la incorporación de una entrada secundaria de catalizador nuevo se hace imprescindible. La misma tendencia encontraron *Mullen et al.* [139] en su trabajo donde, tras varios ciclos de pirólisis – regeneración del catalizador trabajando de una manera discontinua en un reactor de lecho fluidizado, evidenciaron un aumento de la concentración de impurezas inorgánicas (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P) en una zeolita HZSM-5, lo que empeoraba significativamente la actividad catalítica del catalizador con el paso del tiempo. De este modo, se puede concluir que el uso de zeolitas, si bien conduce a unos resultados iniciales muy prometedores en términos de actividad y selectividad, da lugar a graves problemas de desactivación sobre los que se hace necesario profundizar en su solución.

Una alternativa interesante al uso de zeolitas en el proceso de pirólisis catalítica podría ser el uso de catalizadores mucho menos costosos en su compra y tratamiento tras uso, que puedan ser añadidos de forma continua al proceso. En esta línea de investigación, diversos tipos

de catalizadores de bajo coste han sido estudiados con relativo éxito entre los que destaca la utilización de diferentes óxidos metálicos como CaO, MgO, ZnO, NiO, Fe₂O₃ o TiO₂ [122][135][136][137]. Los trabajos más destacados en referencia a la utilización de este tipo de catalizadores de bajo coste son los llevados a cabo por *Lin et al.* [135], *Wang et al.* [136] o *Pütin et al.* [122], los cuales han mostrado que es posible obtener un bioaceite mejorado en términos de un menor contenido de oxígeno (tasas máximas de reducción del 21% aproximadamente), y una reducción en la cantidad de compuestos ácidos indeseados, a partir de la incorporación de diferentes especies como MgO o CaO. Mejoras observadas tanto en reactores de lecho fijo como de lecho fluidizado. Estos catalizadores, al ser más económicos, plantean una ruta más asequible y más flexible mejorando de esta manera las posibilidades en cuanto a la viabilidad del mismo. En cualquier caso, a modo de resumen se puede concluir que es altamente recomendable que los catalizadores deban ser, no solo altamente activos y selectivos a algunos productos en particular (promoviendo las reacciones de desoxigenación, craqueo y reformado, con la intención de convertir los productos de la descomposición térmica en olefinas y aromáticos ligeros) sino también, resistentes en su mayor medida a la desactivación, tener la capacidad de poder ser regenerados de una manera relativamente rápida y siempre que sea posible ser baratos y ampliamente distribuidos.

2.2.1 Integración del proceso auto-térmico

A la hora de garantizar la viabilidad económica del proceso, el planteamiento de un sistema de alta integración energética parte como un requisito imprescindible. El proceso de pirólisis es endotérmico, por lo que un cierto grado de aporte de energía es necesario para llevar a cabo el proceso a la temperatura deseada. Este aporte de energía debe ser necesario no solo para calentar la biomasa y el catalizador hasta la temperatura de trabajo sino también, para llevar a cabo el proceso de secado previo de la misma y la regeneración del catalizador. De este modo, el desafío radica en diseñar una tecnología que permita un eficiente aporte de energía al proceso a la vez que se obtiene un bioaceite de buenas prestaciones en términos de estabilidad que pueda considerarse como un vector energético de carácter renovable.

Teóricamente, se ha calculado que para suministrar el calor necesario para llevar a cabo el proceso de pirólisis es necesario quemar un 12% del carbón de la biomasa inicial [140]. Por tanto, teniendo en cuenta que la variación de rendimientos del char, según el tipo de pirólisis, se encuentra comprendida en un rango de 15-30% en peso, es de esperar que sea posible llevar a cabo el proceso auto-térmico. Además, los gases no condensables, los cuales suponen

aproximadamente un 5% de la energía de la biomasa inicial [141] también pueden ser sometidos a un proceso de combustión contribuyendo de este modo a la integración energética del proceso.

Existen varios trabajos en la bibliografía centrados en la integración energética del proceso de pirólisis, entre los que destacan los llevados a cabo por *Paasikallio et al.* [134], *Iliopoulou et al.* [142]. Estos autores han demostrado, a través de diferentes configuraciones de reactor – regenerador que la combustión de los subproductos de la pirólisis catalítica puede ser más que suficiente para llevar a cabo un proceso auto-térmico y dicho proceso es adecuado para mantener el nivel de calidad del bioaceite obtenido. En el trabajo llevado a cabo por *Paasikallio et al.* [134] en un lecho fluidizado circulante con zeolitas HZSM-5, se consiguió cerrar el balance de energía en aproximadamente un 92% donde, el biochar y el catalizador desactivado por deposición de coque, eran sometidos a un proceso de combustión a una temperatura de 650-670°C produciéndose la regeneración del catalizador y su calentamiento hasta la temperatura necesaria para llevar a cabo el siguiente ciclo de pirólisis. Este trabajo es de gran importancia debido a la escala y la duración del experimento, llegando a procesar un total de 20 kg/h de biomasa durante 4 días de continua operación. De forma similar, *Iliopoulou et al.* [142] también utilizaron una configuración basada en un reactor de lecho fluidizado circulante con diferentes zeolitas HZSM-5. De nuevo, esta configuración permitió cerrar el balance energético en un 93%, donde el biochar producido representaba el 40% de la energía generada, mientras que los gases no condensables representaban aproximadamente un 3% de la misma, y por tanto cumpliendo las limitaciones anteriormente mencionadas en cuanto a la energía necesaria para llevar a cabo el proceso autotérmico, a la vez que se obtenía un bioaceite con mejores prestaciones. Por tanto, a la vista de los resultados, queda patente que la combustión de los subproductos del proceso de pirólisis catalítica (gases no condensables y en especial el biochar), es más que suficiente para llevar a cabo el proceso de una manera autotérmica, a la vez que es posible obtener un bioaceite mejorado.

Por otra parte, conviene resaltar que, debido a las características y la flexibilidad mostrada por los reactores de tipo tornillo sin fin, su utilización puede considerarse como una de las rutas más prometedoras para llevar a cabo la integración de un sistema auto-sostenible. La manera más económica de cerrar el ciclo consiste en incorporar al proceso un transportador de calor en el que a su vez quede integrado el catalizador. Ambos, transportador de calor y catalizador, junto con el char producido durante el proceso de pirólisis, deberían ser conducidos a un nuevo reactor donde se produciría el proceso de combustión. De este modo, la mezcla del transportador de calor junto con el catalizador, alcanzaría la temperatura necesaria para proporcionar el calor suficiente para llevar a cabo el siguiente proceso de pirólisis. Además, el proceso de combustión podría actuar como regenerador del catalizador quemando el posible coque depositado sobre el catalizador. En definitiva, en el reactor de combustión deben

producirse tres procesos de forma simultánea: (i) el calentamiento del transportador de calor para proporcionarle la energía necesaria para llevar a cabo la etapa de pirólisis, (ii) la obtención de electricidad a partir del exceso de energía y (iii) la regeneración del catalizador, si fuera necesaria.

Normalmente, el transportador de calor lo constituyen materiales sólidos inertes, donde el uso de la arena se presenta como una de las alternativas más recomendables. De esta manera se cumplen dos de los requisitos fundamentales para la incorporación del transportador de calor al proceso: (i) presentar una alta estabilidad estructural y (ii) mostrar altos valores de capacidad calorífica. El diámetro de partícula utilizado, que suele estar comprendido en un rango de 200-600 μm , permite trabajar continuamente y poder ser utilizado en procesos de fluidización y recirculación. Además, el uso de este tipo de sólidos en reactores de tipo tornillo sin fin puede minimizar algunas limitaciones operacionales asociadas a los mismos, como la dificultad de alimentar partículas finas de catalizador a través de los tornillos de alimentación y del reactor. Sin embargo, como factor a tener en cuenta, es altamente recomendable utilizar tamaños de partícula en un mismo rango para todos los sólidos para evitar problemas de segregación o elutriación de partículas debido a las diferencias de tamaño o de densidad entre el catalizador y las partículas de arena.

En definitiva, el proceso debe requerir una operación sencilla donde los elementos principales de la instalación quedan definidos por la unidad de pre-tratamiento (secado, molienda), los sistemas de transporte de biomasa y catalizador, el reactor de pirólisis, los sistemas de producción de calor (combustor y caldera de gases) y el sistema de condensación del gas (ver Figura 13).

Cabe destacar que el uso de transportadores de calor con propiedades catalíticas en reactores tipo tornillo sin fin es todavía escaso y queda limitado a la incorporación de zeolita HZSM-5 al proceso [143]. En un estudio llevado a cabo recientemente por *Yildiz et al.* [143], se demostró que la incorporación de transportadores de calor con propiedades catalíticas mejora sustancialmente la calidad de los bioaceites, reduciendo el contenido de oxígeno y la acidez de los mismos. Asimismo, se obtuvo una reducción en la concentración de ácidos y aldehídos en los bioaceites. Sin embargo, estos autores no proporcionaron datos acerca de la estabilidad del catalizador y la posibilidad de aplicar esta zeolita HZSM-5 como parte de un transportador de calor en una operación cíclica. De este modo, aunque queda demostrado el potencial que puede llegar a presentar la incorporación de transportadores de calor con propiedades catalíticas a este tipo de reactores, no existe ningún estudio que demuestre la posibilidad de aplicar estos transportadores en una operación cíclica.

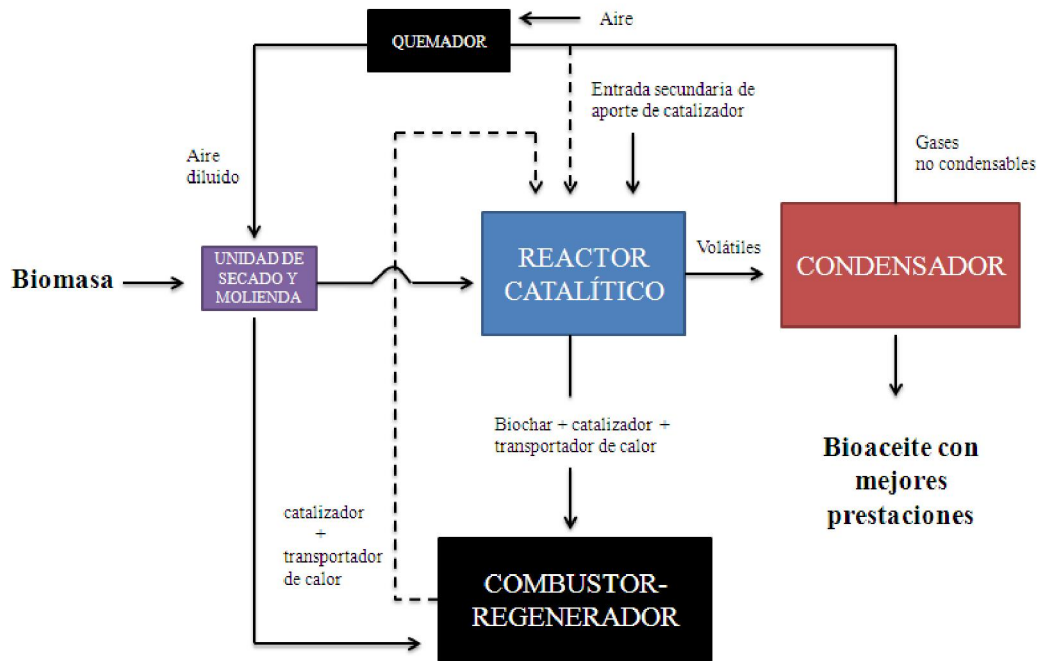


Figura 13. Esquema del proceso de pirólisis catalítica con transportador de calor.

Conviene resaltar que las altas temperaturas que se deben utilizar en este reactor, aproximadamente 800°C, junto con la presencia de vapor de agua en grandes concentraciones, aproximadamente 10% en volumen, hace que los requerimientos de estabilidad en los catalizadores sean muy exigentes. No obstante, si estos requisitos no son alcanzados, una posible solución podría recaer en la utilización de materiales con muy bajo coste, tanto en su compra como en su desecho, que permitan grandes porcentajes de aportación de material fresco en cada ciclo del proceso. De acuerdo a estas dos premisas, se puede avanzar que la posibilidad de utilizar catalizadores como la zeolita HZSM-5 es bastante limitada, dado que presenta problemas de desaluminización en esas condiciones y además, debido a su alto coste, el uso de grandes aportaciones de material incrementaría sustancialmente los costes del proceso.

2.3 Estrategia III: Procesos *ex situ*

Dentro de los procesos *ex situ* desarrollados para la obtención de biocombustibles de segunda generación con mejores propiedades destacan dos tipos principalmente, los procesos de DHO y el craqueo catalítico. Respecto a la primera de estas tecnologías, son numerosos los estudios publicados en la última década sobre la DHO de bioaceites de origen pirolítico, cuyos principales logros se reflejan en exhaustivas revisiones recientemente publicadas como la de *Arun et al.* [144] y la de *De et al.* [145]. El estado del arte actual de esta tecnología está todavía lejos de su aplicación industrial y todavía es necesario desarrollar catalizadores que demuestren una alta actividad y estabilidad en la DHO del bioaceite, junto con un consumo mínimo de hidrógeno. Además, conviene destacar que el alto coste, así como las complicaciones asociadas al uso de hidrógeno a presión (normalmente en un intervalo de 30-140 bar), dificulta enormemente su posible utilización en pequeñas instalaciones, siendo su uso preferiblemente recomendable para su aplicación en biorefinerías.

Por otra parte, el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bio-oil se presenta como una técnica prometedora para llevar a cabo el proceso de mejora del bioaceite en una disposición *ex situ*. Las principales ventajas del proceso radican en las condiciones de trabajo, las cuales permiten trabajar a presión atmosférica y a temperaturas similares a las alcanzadas en los procesos de obtención del bioaceite, con la puntualización de que no es necesario un aporte de H₂ que limite el proceso de una manera económica. Todo ello, ofrece una ruta más ventajosa, tanto a nivel de proceso como a nivel económico. El desarrollo del mismo se puede llevar a cabo bien durante el propio proceso de pirólisis en un reactor diferente o bien, se puede realizar a partir de la vaporización del bioaceite previamente obtenido tras un proceso de pirólisis.

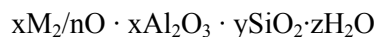
En este apartado se describe en mayor detalle los logros y las pautas a seguir en el diseño del craqueo catalítico del bioaceite de una manera *ex situ*. Debido a la especial implicación y potencial de las zeolitas en estos procesos, como también se ha avanzado en el caso de la pirólisis catalítica, se incluye inicialmente una pequeña reseña en relación a este tipo de materiales, destacando las zeolitas tipo ZSM-5 las cuales, han conducido a la obtención de los mejores resultados.

2.3.1 Zeolitas

Las zeolitas se pueden definir como aluminosilicatos hidratados que contienen metales alcalinos o alcalinotérreos, caracterizados por su capacidad de intercambio iónico y su

posibilidad de deshidratación reversible. Existen numerosos tipos de zeolitas en la naturaleza, aunque sólo 6 son abundantes (analcima, chabazita, clinoptilonita, erionita, mordenita, phillipsita y ferrierita) [146].

Las zeolitas son sólidos metalosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas y su fórmula empírica general se puede escribir como:



Donde M representa al ión intercambiable que compensa la diferencia de carga al sustituir Si por Al y n es su estado de oxidación o valencia.

La red de estos aluminosilicatos está constituida por tetraedros con O^{2-} en los vértices y generalmente Si^{4+} y Al^{3+} en las posiciones centrales. Los átomos que ocupan las posiciones centrales son llamados átomos T.

Propiedades generales:

Las propiedades más características de las zeolitas son su estructura microporosa y uniforme, su alta superficie específica, su selectividad y acidez intrínsecas, su capacidad de adsorción, su capacidad de intercambio iónico y su alta estabilidad hidrotérmica [146].

Estas propiedades se pueden controlar a partir de los métodos de síntesis, controlando la temperatura, el tiempo o la composición de la mezcla. Así, variando su composición química se puede conseguir una mayor estabilidad térmica, una mayor fuerza ácida (implica mayor actividad catalítica) o modificar su carácter hidrófobo, su capacidad de intercambio iónico y su capacidad de adsorción de moléculas [147].

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas radica en su gran capacidad de intercambio iónico. En la forma más habitual de las zeolitas, debido a la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de la estructura cristalina por átomos de aluminio, se crea un desequilibrio en la carga de la zeolita. Para compensar la carga neta negativa formada por esta sustitución son necesarios cationes externos a la red; estos son intercambiables, de ahí deriva su gran capacidad de intercambio iónico. La relación Si^{4+}/Al^{3+} de cada zeolita determina la carga de su red, cuantas más sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} se produzcan, mayor será el exceso de carga negativa y más alta será la capacidad de intercambio iónico.

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna muy elevada en comparación con su superficie externa. Esta estructura es la responsable de sus buenas propiedades adsorbentes. Al tener los poros muy pequeños, la superficie interna es muy

elevada y las superficies que los forman están muy próximas, con lo que aumenta el potencial de adsorción. Esta estructura microporosa bien definida y ordenada posibilita las reacciones o transformaciones de una forma selectiva [148].

Aunque las dimensiones moleculares de los microporos son responsables de muchas de las propiedades de las zeolitas, también imponen limitaciones de manera frecuente. La microporosidad afecta al transporte, ya que la difusión de los reactivos o de los productos desde o hacia los sitios activos es difícil y también, ocasiona problemas de selectividad para las reacciones en las que se utilizan [148]. Afortunadamente, es posible mejorar la accesibilidad y el transporte molecular en las zeolitas para aumentar su potencial catalítico. Se ha podido demostrar que el acortamiento de la trayectoria hasta los microporos que ocurre en zeolitas nanocristalinas da lugar a una mejora en el transporte y de este modo las zeolitas actúan como catalizadores más eficientes [147][149][150]. En este sentido también aparecen las zeolitas con porosidad jerarquizada o zeolitas jerárquicas. Un material jerárquico se caracteriza por presentar distintos niveles de porosidad. El objetivo principal de las zeolitas jerárquicas es asociar en un mismo material las propiedades de los microporos y la mejora del acceso y el transporte aportado por los mesoporos. Hoy en día se conocen e investigan distintos métodos para sintetizar zeolitas con porosidad jerarquizada y de esta manera poder ampliar el alcance de las zeolitas a reacciones que implican moléculas de mayor tamaño, antes restringidas por la microporosidad de su estructura natural.

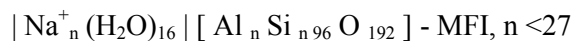
Aplicaciones:

Propiedades como su alta estabilidad térmica, su alta superficie específica, su estructura microporosa y uniforme junto con su selectividad y acidez intrínsecas, hacen de las zeolitas materiales únicos con numerosas aplicaciones como catalizadores, adsorbentes y tamices moleculares en la industria [147][148].

Las zeolitas están teniendo un creciente interés por sus numerosas aplicaciones como catalizadores en reacciones de isomerización, alquilación, aromatización o craqueo [151]. Se les da una gran importancia sobre todo por su destacado papel en las reacciones de craqueo de hidrocarburos, demostrando una buena eficacia en la conversión del petróleo hacia combustibles, en especial en el proceso de FCC. Además, han demostrado tener sobre todo buena actividad en las reacciones de catálisis ácida, lo que ha abierto grandes oportunidades en la producción industrial [152]. En general, dicha actividad catalítica, se atribuye principalmente a los sitios ácidos de *Brønsted* que posee la zeolita y por esta razón, se están realizando hoy en día muchos esfuerzos para sintetizar nuevos tipos de materiales zeolíticos a través de numerosos métodos de síntesis [153].

2.3.1.1 Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 (MFI) pertenece al grupo pentasílico de zeolitas y es uno de los catalizadores sólido-ácidos más versátiles conocido. Su estructura es tridimensional de la forma:



El tamaño de poro es de 5.5 Å.

Se trata de una estructura tridimensional formada por canales rectos y sinusoidales unidos en las intersecciones, donde cada anillo de los que forman los canales está compuesto por 10 tetraedros. La red estructural de la zeolita ZSM-5 se muestra en la Figura 14.

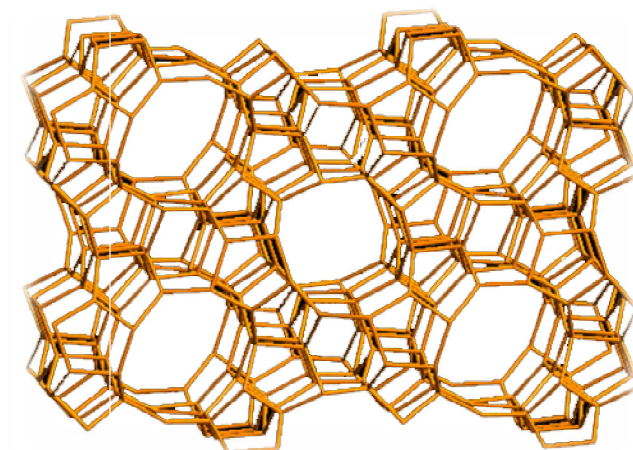


Figura 14. Representación gráfica de la red estructural de zeolitas tipo ZSM-5 [154].

La zeolita HZSM-5 tiene un rendimiento catalítico único en términos de selectividad a olefinas en procesos de craqueo y de vida útil [155]. Esto es debido principalmente a diferentes características concretas[156][157]: (i) la fuerza del ácido de los sitios catalíticos, (ii) microporos con un dimensiones adecuadas para la inhibición de la formación de moléculas grandes (mayores que C_{20}), y (iii) una muy alta porosidad y conectividad entre los poros, que favorecen la difusión de los reactivos, productos y subproductos.

2.3.2 Craqueo catalítico con zeolitas

El proceso de craqueo catalítico *ex situ* de los vapores del bioaceite está directamente relacionado con el proceso FCC. El FCC es considerado como uno de los procesos de conversión más importantes de la industria del refino del petróleo, donde el uso de materiales zeolíticos para la conversión de fracciones pesadas del petróleo a fracciones de mayor valor añadido es generalizado. Teniendo en cuenta la gran flexibilidad de las refinerías en cuanto a cambios de materia prima y en variaciones de la demanda de productos, la posibilidad de utilizar las presentes refinerías de petróleo como futuras biorefinerías para los productos obtenidos tras los procesos de pirólisis de biomasa o de permitir su procesado conjunto con las actuales fracciones utilizadas, reduciría significativamente los costes de inversión [158][159][160][161]. Desafortunadamente, todavía no ha sido posible extrapolar el craqueo catalítico con zeolitas a partir del FCC a la utilización de bioaceites debido a las diferencias en las propiedades de la materia prima [162][163][164].

Los principales resultados reportados en la literatura respecto al proceso de craqueo catalítico del bioaceite se han ido agrupando en extensas revisiones como las publicadas recientemente por *Rezai et al.* [116] *Wan et al.* [165] y *Zhang et al.* [166]. En estos trabajos se observa que a la hora de llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico de los bioaceites de una manera *ex situ*, las zeolitas se presentan como los candidatos más prometedores debido en especial a su gran estabilidad hidrotérmica, su acidez controlable, originada por los sitios ácidos de *Brønsted* y *Lewis*, su estructura porosa y su organización cristalina. Sin embargo, dichas propiedades de los materiales zeolíticos deben ser diseñadas a medida para llevar a cabo esta aplicación de una manera más satisfactoria. Tras el proceso, los principales compuestos obtenidos son olefinas y compuestos aromáticos. Estas familias de compuestos, forman parte de la base principal de la industria del petróleo, por tanto, una vez obtenido el producto, rico en compuestos aromáticos, podría ser procesado en refinerías convencionales [17]. Además, los compuestos aromáticos son de gran interés debido a su alto número de octano y podrían ser utilizados en la gasolina como potenciadores de octanaje. Por otra parte, también podrían ser utilizados tanto para la producción de varios productos químicos de valor añadido como para la producción de polímeros [163][167]. Así, debido al gran campo de aplicación de estos compuestos, resulta de gran interés conocer y optimizar los parámetros que guían el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite y de esta manera, presentarse como una alternativa real a la producción de los compuestos aromáticos que se obtienen a partir de los combustibles fósiles.

El proceso de craqueo catalítico de los vapores obtenidos durante la pirólisis de biomasa tiene lugar en los sitios activos de las zeolitas, pero debido a la gran diversidad de compuestos

presentes en la materia prima inicial, se trata de un mecanismo complejo de reacciones. Varios estudios [168][169][170] han reportado que durante el transcurso del proceso tienen lugar reacciones de craqueo, hidrodeseoxigenación, hidrogenación, deshidratación, descarboxilación, decarbonilación y polimerización. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones se pueden encontrar en la Figura 15. La eliminación del contenido de oxígeno, mayormente en forma de CO, CO₂ y agua, está asociada con las reacciones de decarbonilación, descarboxilación y deshidratación respectivamente, siendo esta última la principal ruta [171]. A través de este proceso es posible incrementar significativamente la producción de compuestos aromáticos sin la necesidad de un aporte externo de H₂, sin embargo, debido al bajo ratio H/C que muestra el bioaceite, existe un cierto límite de producción de hidrocarburos.

En este tipo de estrategia, donde el reactor de pirólisis y el reactor catalítico operan de una manera independiente, la temperatura del reactor catalítico puede ajustarse con relativa flexibilidad a mayores o menores temperaturas. Normalmente las temperaturas del proceso varían entre 300 y 600°C [168][169]. Para llevar a cabo el proceso de desoxigenación del bioaceite es necesario un cierto grado de craqueo, sin embargo, esta magnitud puede aumentar de forma excesiva a elevadas temperaturas, lo que conllevaría la degradación del bioaceite en gases ligeros y depósitos de carbón. Por tanto, es importante el control de la temperatura y así controlar el grado de craqueo que tiene lugar. Además, el proceso debe llevarse a cabo con relativos altos tiempos de residencia pero, una vez más, se tiene que llegar a un compromiso entre el grado de desoxigenación y la deposición de carbón sobre el catalizador, ya que dicha formación de carbón puede aumentar con altos tiempos de residencia [172].

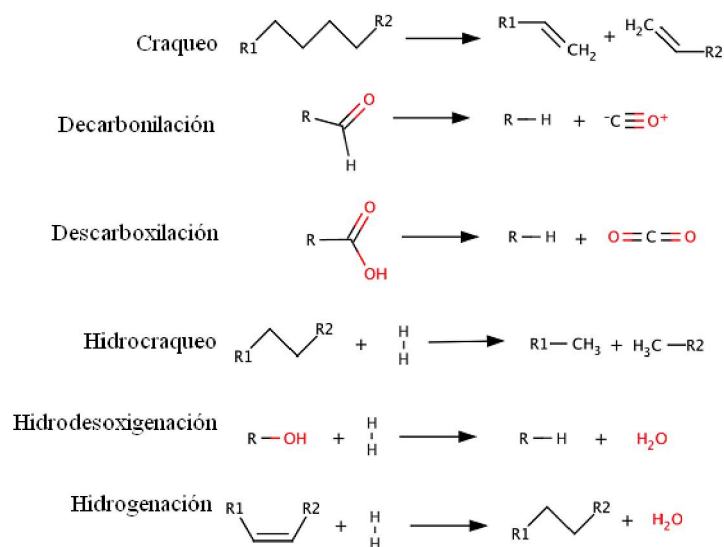


Figura 15. Ejemplos de reacciones tipo que tienen lugar en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.

Entre los catalizadores utilizados hasta el momento, hay que destacar los numerosos tipos de zeolitas que han sido investigados para llevar a cabo el proceso, entre las que destacan las de tipo Y, ZSM-5, Beta, mordenita o ferrierita [116] así como alúminas, aluminosilicatos y ciertos óxidos metálicos [173]. Entre ellos, las zeolitas tipo ZSM-5 son las que han alcanzado mayores tasas de reducción de compuestos oxigenados junto con altos rendimientos a la fracción orgánica. Se ha llegado a la conclusión que para este sólido se da una distribución óptima de su sistema poroso junto con unas propiedades ácidas adecuadas, propiedades que favorecen principalmente las reacciones de craqueo y aromatización mejorando la calidad final del bioaceite [168][172][174][174][176][177].

Varios son los factores que determinan el comportamiento de las zeolitas ZSM-5 en el proceso de desoxigenación de los vapores oxigenados del bioaceite. Por una parte, el ratio Si/Al, cuyo impacto en el catalizador radica en la densidad del número de ácidos de *Brønsted* y en el carácter hidrofílico del mismo [178]. Dicho parámetro, el cual puede ser modificado en gran medida mediante diferentes tratamientos de síntesis, ha sido extensamente estudiado quedando patente que, ratios Si/Al intermedios, en concreto, aquellos comprendidos en un rango situado entre 15-45 aproximadamente, promueven la formación de compuestos más valiosos, en especial la formación de benceno, tolueno o xilenos (BTX), y permiten alcanzar las mayores tasas de desoxigenación, así como los menores valores de formación de coque [179]. Este comportamiento ha quedado patente en numerosos trabajos como el llevado a cabo por *Kelkar et al.* [180] en el cual, tras el estudio del efecto del ratio Si/Al en un rango de 23-80, se demostró que a medida que aumentaba el ratio Si/Al, disminuía linealmente la formación de compuestos aromáticos y aumentaba la presencia de compuestos oxigenados. Por tanto, tras este estudio se pudo demostrar que una mayor acidez en el catalizador permitía obtener una mayor producción de compuestos aromáticos. En otro trabajo llevado a cabo por *Park et al.* [181] se realizó un estudio de la influencia de este parámetro ampliando el rango de estudio respecto al trabajo anterior, desde zeolitas ZSM-5 con ratios Si/Al=23 hasta 280. De nuevo, con el catalizador más ácido (ratio Si/Al=23), se consiguió alcanzar la mayor fracción aromática a la vez que se obtenían los mínimos valores de compuestos fenólicos y ácidos y por tanto, permitió concluir de la misma manera que el uso de zeolitas con mayor acidez era favorable para la producción de aromáticos. En otro trabajo diferente, como el llevado a cabo por *Srinivasan et al.* [182], también se investigó el efecto de este parámetro entre valores desde 30 hasta 280, quedando de nuevo reflejado que a medida que se aumentaba el ratio Si/Al disminuía la fracción de compuestos aromáticos, siendo la zeolita con ratio Si/Al=30 el catalizador que permitía obtener una mayor producción de aromáticos. La misma tendencia mostrada hasta ahora, observaron *Inaba et al.* [183], tras analizar el comportamiento de zeolitas ZSM-5 de ratios comprendidos entre 30 y 190 y *Li et al.* [184] tras analizar un amplio rango, desde 25 hasta 200.

Sin embargo, dichos autores apenas muestran datos sobre la desactivación del catalizador. Datos importantes en este sentido han sido proporcionados recientemente por *Engtrakul et al.* [185]. En este trabajo se encontraron las mismas tendencias mostradas anteriormente tras el análisis de varias zeolitas con ratios Si/Al diferentes (23-280) en el proceso de craqueo catalítico en un reactor de lecho fijo, encontrándose un máximo en la producción de aromáticos utilizando aquella zeolita con un ratio Si/Al intermedio (30). Además, dichos autores observaron que, a medida que aumentaba la acidez de los catalizadores, es decir, a medida que el ratio Si/Al disminuía, la formación de compuestos poliaromáticos, los cuales se consideran precursores de coque, aumentaba, y consecuentemente se producía una mayor formación de coque. En línea con este último trabajo, *Mihalcik et al.* [186] también observaron que, al trabajar con zeolitas ZSM-5 con bajos ratios Si/Al (aumento de la acidez), en concreto 23, se favorecía la obtención de compuestos aromáticos en comparación con aquellas zeolitas ZSM-5 con ratios Si/Al más altos (50 y 280), proceso que relacionaron con la promoción de las reacciones de desoxigenación de fenoles a compuestos aromáticos, cuyos componentes mayoritarios eran el tolueno, naftaleno y benceno. Por otra parte, estos autores también mostraron que el grado de formación de coque en el catalizador estaba asociado no solo con la estructura de la zeolita, sino también, con las propiedades ácidas, esto es, a medida que aumentaba el ratio Si/Al del catalizador (tanto en zeolitas ZSM-5 como en zeolitas Beta) se producía una menor deposición de coque en el catalizador. Por tanto, tras analizar un amplio número de trabajos de investigación, es posible concluir que altas concentraciones de sitios ácidos pueden influir negativamente en la actividad del catalizador conduciendo a una rápida desactivación del mismo y por tanto, es necesario llegar a un compromiso en la acidez de la zeolita para maximizar la producción de aromáticos, reduciendo al máximo el proceso de desactivación por deposición de coque en el catalizador.

Por otra parte, como ya se adelantaba en el párrafo anterior, las propiedades estructurales de las zeolitas también juegan un papel fundamental en el proceso. Si bien ratios Si/Al intermedios indican relativos altos niveles de acidez, dichos puntos ácidos deben ser accesibles para llevar a cabo las reacciones deseadas. Particularmente, en las zeolitas de tipo ZSM-5, la red microporosa limita el proceso, debido a las bajas tasas de transferencia de masa, en particular en el caso de moléculas grandes [187]. Además, varios autores como *Zhang et al.* [188] ya han observado que la estructura de la zeolita puede tener una mayor influencia que las propiedades ácidas en la selectividad de los productos, por lo que las propiedades estructurales de dichos catalizadores también deben ser consideradas con especial atención para su optimización en el proceso de mejora del bioaceite.

Por este motivo, para intentar alcanzar la meta de conseguir un catalizador óptimo para el craqueo catalítico *ex situ*, se están produciendo grandes avances para el diseño del mismo

centrados en crear una red secundaria de mesoporos en estos materiales (zeolitas jerárquicas) y de esta manera, reducir la resistencia a la difusión de los compuestos de gran tamaño que forman parte de los vapores. De hecho, varios estudios como el reportado por *Park et al.* en 2010 [187] y otros más recientes del mismo grupo [189], ya han mostrado que debido al efecto sinérgico producido por la fuerte acidez y la porosidad accesible en este tipo de materiales, es posible aumentar la fracción aromática y de hidrocarburos considerablemente, pese a obtener una ligera disminución en los rendimientos de la fase orgánica. Concretamente, se ha observado que una alta densidad de sitios ácidos de *Brønsted* junto con una buena accesibilidad a los mismos en las zeolitas ZSM-5, puede promover la formación de compuestos aromáticos, en especial la obtención de aromáticos monocíclicos de gran relevancia industrial (BTX) [189][190]. Esta tendencia, también ha sido descrita para el proceso de craqueo del petróleo por FCC, donde una gran disponibilidad de sitios ácidos conlleva una mayor transferencia de hidrógeno y por tanto, produce una fracción de gasolina mayor.

En línea con lo anterior, el tamaño de cristal de la zeolita es otro de los parámetros que se encuentra directamente relacionado con el fenómeno de difusión por lo que afecta a la composición y la producción del bioaceite. Es decir, las reacciones que tienen lugar sobre las zeolitas ZSM-5 están limitadas por la velocidad de difusión de las moléculas dentro de los cristales de la zeolita [191]. Concretamente, las zeolitas de tamaño de cristal pequeño, en especial las zeolitas nanocristalinas, tienen normalmente una longitud de difusión más corta y una densidad de poros accesibles mayor que en zeolitas con mayor tamaño de cristal [191]. Por tanto, cabe esperar que este tipo de materiales puedan ofrecer una buena alternativa siendo capaces de disminuir la limitación de la difusión respecto con otro tipo de zeolitas y prevenir el bloqueo de los poros y de esta manera, influir positivamente en la actividad catalítica. Hasta la fecha, sólo han sido unos pocos los trabajos los que han analizado en detalle este tipo de materiales y su influencia en el proceso de craqueo catalítico, quedando bastante limitado su análisis y comprensión. Un ejemplo de ello es el estudio llevado a cabo por *Hoang et al.* en 2010 [192]. Estos autores demostraron que las zeolitas nanocristalinas son más estables mientras tienen la capacidad de obtener rendimientos similares a las obtenidas con zeolitas con un mayor tamaño de cristal. Estos autores observaron que la formación de coque sobre el catalizador era influenciada por el tamaño de cristal de la zeolita, donde generalmente una menor cristalinidad conducía a una mayor resistencia a la desactivación por dicha deposición de coque. Esto se debía a una menor trayectoria para difundir de las moléculas hasta los puntos ácidos y una mayor rapidez de evacuación de los productos de los canales del catalizador. De esta manera, los productos no tienen el suficiente tiempo para convertirse en precursores de coque [192]. En línea con el trabajo anterior, *Zheng et al.* [191] mostraron en 2014 el potencial de este tipo de materiales en el proceso catalítico de mejora del bioaceite tras analizar el

comportamiento de diferentes zeolitas con diferente tamaño de cristal. Dichos autores encontraron que, a medida que disminuía el tamaño de cristal de la zeolita, la producción de aromáticos, y en concreto la fracción BTX, aumentaba, mientras que la deposición de coque disminuía ligeramente. A la vista de los estudios encontrados en la literatura en referencia a este tipo de materiales, puede concluirse que el aprovechamiento de las propiedades de las zeolitas nanocristalinas en el proceso de craqueo catalítico *ex situ* se muestra como una ruta prometedora hacia la obtención de un catalizador de elevadas prestaciones.

Otra ruta posible para el diseño de un catalizador óptimo se basa en el concepto de catalizadores multifuncionales, de tal manera que distintas especies activas puedan promover en cascada las reacciones de formación de aromáticos y por tanto, obtener una tasa mayor de desoxigenación. Dicho proceso se basa en la incorporación de especies metálicas, ya sea como cationes de intercambio o como nanopartículas en la superficie externa del catalizador. De este modo, se lleva a cabo la incorporación de nuevos puntos activos que, junto con los sitios ácidos *Brønsted* ya presentes en la estructura cristalina de la zeolita, pueden llegar a producir un bioaceite con mejores prestaciones. En este sentido, varios trabajos han demostrado que la introducción de diferentes especies catiónicas junto con la fuerza de los sitios ácidos *Brønsted* ya presentes, produce mejoras sustanciales en la calidad del bioaceite y promueve las reacciones de formación de compuestos aromáticos [116].

Gran parte de los trabajos realizados hasta la fecha se basan en la incorporación de metales de transición como el Ni o Co a zeolitas ZSM-5 [193][194], conocidos por su destacable actividad en procesos de hidrogenación. Incorporando estas especies metálicas en forma de nanopartículas en la superficie de la zeolita se han encontrado efectos positivos en la desoxigenación del bioaceite, así como un aumento de la formación de compuestos aromáticos. Tal y como afirman *Iliopoulou et al.* en su trabajo [193], estos efectos se atribuyen concretamente a las nanopartículas de Co_3O_4 y NiO soportadas en la superficie del catalizador. Así, dichas especies activas, y especialmente las de Ni, favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno a través de la producción de H_2 *in situ* y como consecuencia, potencian las reacciones de deshidrogenación en favor de la producción de aromáticos.

También se han encontrado efectos positivos en el rendimiento a la fracción aromática mediante la incorporación de Mg, Cu, Fe, Pd o Pt a Zeolitas ZSM-5 [189]. De forma general, se ha observado que el aumento de la fracción aromática es atribuido a que se promueve la existencia de reacciones en cascada entre las especies metálicas y la acidez *Brønsted* de la zeolita. Siguiendo esta línea, hay que destacar el uso de zeolitas ZSM-5 intercambiadas con Ga. [195]. Para este material, se ha observado que la presencia de Ga en las posiciones de intercambio favorece las reacciones de decarbonilación de aldehídos a olefinas, que

posteriormente dan lugar a la formación de aromáticos mediante reacciones de oligomerización y aromatización producidas en los sitios ácidos de *Brønsted* de la zeolita. Como resultado, se produce uno de los mayores rendimientos a la fracción aromática observado hasta la fecha en la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de bioaceites [195].

Conviene resaltar que, si bien la incorporación de especies metálicas en la zeolita puede maximizar la selectividad a compuestos aromáticos, también puede dar lugar a efectos negativos en el grado de desoxigenación en comparación con las zeolitas sin modificar, debido a que la introducción de especies metálicas en las posiciones de intercambio puede conducir a una reducción significativa de la cantidad de sitios ácidos *Brønsted* accesibles del catalizador, cuya actividad no es compensada por la incorporación de nuevo puntos activos [116][196]. Asimismo, también se debe tener en cuenta que la incorporación de especies metálicas puede aumentar significativamente la acidez *Brønsted* del catalizador y por tanto, del mismo modo que se mostraba anteriormente en referencia al ratio Si/Al, sitios ácidos de *Brønsted* con elevada fuerza son susceptibles a la formación de precursores de coque [179], por lo que se puede concluir que el proceso de síntesis y la concentración de las especies metálicas en los catalizadores, así como su disposición en los mismos, juegan un papel fundamental en las prestaciones finales de las zeolitas multifuncionales.

Por último, conviene destacar que aunque la mesoporosidad y la incorporación de especies metálicas han demostrado ser favorables por separado en los procesos de mejora de bioaceites, el uso de catalizadores bifuncionales que presenten una red secundaria de mesoporos junto con especies metálicas, es todavía muy limitado, y se ciernen al uso del Ga [187]. En este trabajo llevado a cabo por *Park et al.* [187] se estudió el efecto de la incorporación de Ga a zeolitas ZSM-5 mesoporosas con ratio Si/Al=20 y su posterior aplicación en el proceso de mejora catalítica de los vapores del bioaceite en un reactor de lecho fijo a 500°C. Estos autores demostraron que, gracias a la presencia conjunta de un gran desarrollo de la porosidad y de la acidez tras la incorporación de Ga en el catalizador mesoporoso, no sólo se aumentaba la fracción orgánica del bioaceite obtenido y la resistencia del catalizador a la deposición de coque, sino también mostraron que era posible aumentar significativamente la tasa de desoxigenación y la fracción de BTX obtenida. Estos valores fueron alcanzados al trabajar con una carga de Ga de 1% en peso, la cual fue considerada como óptima tras analizar el efecto de carga del Ga entre 1 y 5% en peso. Tras dicho estudio, los autores pudieron concluir que un exceso de especie metálica bloqueaba los poros y reducía los ácidos de *Brønsted* del catalizador contribuyendo a una disminución de los productos deseados. De esta manera, debido a los avances que se están realizando en la síntesis y utilización de materiales con porosidad jerarquizada y sus resultados satisfactorios, se abre una nueva vía de investigación de gran interés para la comunidad científica.

Antes de terminar con este bloque, me gustaría mencionar nuevamente que uno de los mayores problemas a tener en cuenta en el proceso de mejora de bioaceites por craqueo catalítico, si no el principal, es la desactivación del catalizador. La principal fuente de desactivación es la formación de depósitos de carbón, llamados comúnmente coque. El coque se produce principalmente debido a la descomposición térmica del gas, a otras reacciones homogéneas en fase gas y a reacciones heterogéneas sobre el catalizador [198][199], de tal manera que se produce un bloqueo en los poros de la zeolita, con la consecuente pérdida de su actividad. Se pueden diferenciar dos tipos de coque diferentes: coque térmico y coque catalítico [200]. El coque térmico se puede describir como el equivalente a los depósitos de carbón en las paredes del reactor y solamente encontrado en la superficie de los cristales de la zeolita, conteniendo largas cadenas alifáticas. Este tipo de coque se produce principalmente por reacciones de polimerización [201][202] debido a los compuestos fenólicos. Por otra parte, el coque catalítico se puede asociar con los depósitos de carbón encontrados tanto en los canales internos como en el exterior de la zeolita. Se trata de un coque principalmente aromático, estructurado y condensado que se produce en los sitios ácidos del catalizador mediante reacciones de oligomerización, aromatización y condensación [203][204][138][200]. En un estudio recientemente llevado a cabo por *Lorenzetti et al.* [79] se afirma que la presencia de este tipo de coque en la superficie de catalizador, en concreto en zeolitas HZSM-5, aumenta con la presencia de compuestos nitrogenados en los vapores del bioaceite. El coque catalítico se puede considerar como la fuente primaria de desactivación, bloqueando los sitios ácidos internos del catalizador, mientras que el carbón térmico se puede considerar como una forma secundaria de desactivación. Este subproducto puede ser utilizado para aportar la energía requerida para llevar a cabo el proceso de regeneración de los catalizadores o bien ser convertido en gas de síntesis a partir de vapor o CO₂ durante dichos procesos de regeneración. En cualquier caso, los avances en el proceso deben de estar focalizados en mejorar las condiciones de reacción para llevar a cabo el proceso de craqueo evitando grandes formaciones de coque que limiten la actividad cíclica de los catalizadores ya que, mediante los tratamientos de regeneración con aire a alta temperatura, estos catalizadores todavía presentan reducida estabilidad durante la operación cíclica debido a la desaluminización y consecuente pérdida de acidez.

La formación de coque depende de las condiciones de reacción, de la composición química de la materia prima y de las propiedades estructurales y químicas del catalizador, y en especial, de la presencia de sitios ácidos que dan lugar a la formación de HAPs. Por tanto, como se ha mencionado anteriormente, los sitios ácidos accesibles de la zeolita son una parte esencial no sólo para actuar como promotores de las reacciones de desoxigenación, sino también para promover los mecanismos en los que se produce la desactivación del catalizador. Una vez más,

es necesario llegar a un compromiso entre todas las propiedades para obtener un diseño de catalizador óptimo.

De forma general, se ha podido observar como en los procesos *ex situ* se utilizan catalizadores sólidos ácidos, preferentemente zeolitas. Si bien es cierto que se están realizando grandes avances en el desarrollo de catalizadores específicos para el proceso de craqueo catalítico del bioaceite, todavía queda camino por recorrer hasta poder llevar el proceso a escala industrial. Estos catalizadores todavía presentan reducida estabilidad, tanto durante el transcurso de la reacción, debido a la alta formación de coque, como durante la operación cíclica, por lo que es necesario someterlos a un proceso de regeneración, con los consecuentes problemas de desactivación anteriormente mencionados. Por tanto, a la hora de diseñar un catalizador óptimo, no sólo se deberá incrementar la eficiencia del mismo, dando lugar a una mayor producción de un bioaceite con mejores prestaciones, sino que también deberá demostrar una alta estabilidad en las condiciones de proceso.

3. Objetivos

3.1 Objetivo principal

Debido a la baja calidad del bioaceite producido tras la pirólisis de biomasa resulta necesario desarrollar procesos que mejoren sus prestaciones en un paso relativamente económico y que permitan su procesado en las presentes infraestructuras. Así, este trabajo tiene como objetivo principal el desarrollo y optimización de una manera experimental de tres estrategias diferentes enfocadas en la mejora del bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica de tal manera que permitan obtener unos resultados satisfactorios en términos de eficiencia y mejora de las propiedades de los productos finales.

Las tres técnicas llevadas a cabo se pueden dividir en dos bloques principalmente. Por una parte los procesos *in situ* los cuales engloban los procesos de copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso y pirólisis catalítica con transportadores de calor. Por otra, los procesos *ex situ* donde aparece el craqueo catalítico de los vapores del bioaceite con zeolitas. Todos ellos procesos actuales y en creciente investigación.

Dentro de cada proceso en concreto se han fijado unos objetivos y unas estrategias determinadas, los cuales se plantean a continuación.

3.1.1 Procesos *in situ*

3.1.1.1 Copirólisis de biomasa residual forestal y NFU

El objetivo principal de esta investigación es estudiar y demostrar la viabilidad del proceso de copirólisis de biomasa residual forestal y NFU como una estrategia alternativa de producción de combustibles de segunda generación y como una posible solución al problema ambiental de la disposición de residuos. Para llevar a cabo dicho objetivo, se pretende producir y caracterizar la fracción líquida obtenida tanto en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio como en un reactor de lecho móvil accionado por un tornillo sin fin a escala piloto y en operación continua.

En este contexto, los objetivos secundarios de este trabajo son:

- Realizar un estudio termogravimétrico para cada materia prima con el objetivo de fijar la temperatura óptima de operación, así como para analizar la posible interacción de las mismas en el intervalo de temperaturas fijado.
- Llevar a cabo una cuantificación y caracterización de las tres fracciones obtenidas (sólido, líquido y gas) tras la reacción de pirólisis de biomasa, NFU, y diferentes proporciones de biomasa y NFU en la alimentación, y de este modo, analizar los posibles efectos sinérgicos producidos en dichos productos tras la experimentación en ambos reactores.

3.1.1.2 Pirólisis catalítica de biomasa

El objetivo principal de esta investigación consiste en estudiar y desarrollar el proceso pirólisis catalítica de biomasa forestal con transportadores de calor de bajo coste de tal manera que se pueda demostrar su viabilidad al llevarlo a cabo un reactor lecho móvil accionado por un tornillo sin fin a escala piloto y en operación continua. Por otra parte, se pretende demostrar la viabilidad del proceso para su desarrollo de una manera auto-térmica mediante un proceso integrado que comprende la pirólisis catalítica y la combustión del residuo carbonoso generado. Para la consecución de dichos objetivos se pretende producir y llevar a cabo la caracterización en detalle la fracción líquida así como los restantes subproductos.

En este contexto, los objetivos secundarios de este proyecto son:

- Plantear, caracterizar y preparar diferentes transportadores de calor de bajo coste con potenciales propiedades catalíticas para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica.
- Optimizar los parámetros necesarios para maximizar la fracción líquida obtenida y asegurar una mejora en las propiedades de dicha fracción.
- Desarrollar y optimizar el proceso de combustión en un reactor de lecho fluidizado a escala piloto para demostrar la viabilidad del proceso integrado.

3.1.2 Procesos ex situ

3.1.2.1 Craqueo catalítico de los vapores del bioaceite con zeolitas

El objetivo principal de esta investigación consiste en estudiar y optimizar el proceso craqueo catalítico de los vapores del bioaceite a partir de su vaporización mediante materiales zeolíticos en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, como una segunda etapa catalítica

tras el proceso de pirólisis catalítica. Dicho objetivo se ha de conseguir mediante el estudio de las condiciones de operación y mediante el diseño de catalizadores específicos, en este caso con zeolitas de tipo ZSM-5, que promuevan las reacciones de desoxigenación y de producción de aromáticos ligeros, para así, obtener un bioaceite con mejores prestaciones y compatible en las presentes infraestructuras.

Como punto de partida, se plantean tres estrategias diferentes siguiendo un orden cronológico con el fin de conseguir potenciar las mejoras del bioaceite: (i) la utilización de catalizadores bifuncionales conseguidos mediante la incorporación de diferentes especies metálicas a zeolitas ácidas tipo ZSM-5; (ii) la utilización de zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada; (iii) la utilización de diferentes especies metálicas incorporadas en zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada.

En este contexto, los objetivos secundarios de este proyecto son:

- Estudiar el efecto y el papel de diferentes especies metálicas impregnadas en zeolitas ZSM-5 con el objetivo de obtener un bioaceite con mejores propiedades e identificar los mecanismos de reacción que tienen lugar.
- Llevar a cabo un estudio sobre la interacción entre las propiedades ácidas y estructurales de las zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizadas e identificar los parámetros que guían el proceso de desoxigenación y producción de aromáticos ligeros y de esta manera obtener un bioaceite con mejores propiedades.
- Estudiar el efecto y el papel de diferentes especies metálicas impregnadas en zeolitas ZSM-5 mesoporosas con el objetivo de obtener una remarcable mejora tanto en el proceso de desoxigenación como en el de la producción de aromáticos ligeros.

4. Parte experimental

4.1 Materias primas utilizadas

4.1.1 Biomasa

La biomasa utilizada para la realización de este trabajo ha consistido en biomasa residual forestal de tipo lignocelulósico disponible en un radio cercano, concretamente astillas de pino (*pinus halpensis*) con corteza. Para la realización de los experimentos de copirólisis de biomasa y NFU, la biomasa fue suministrada por Bioebro S.L. La biomasa utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica fue obtenida de la zona noroeste de España (Ansó, Huesca) y fue proporcionada por AFPURNA S.L (Figura 16). Las propiedades de la biomasa se encuentran reflejadas en la Tabla 12. Como se puede observar las propiedades de dichas materias primas no muestran diferencias significativas entre sí.



Figura 16. Biomasa-astilla de pino (AFPURNA, S.L) antes de ser sometida al proceso de molienda y tamizado

Antes de llevar a cabo ambos procesos, la biomasa fue sometida a un tratamiento de secado para conseguir niveles de humedad por debajo de un 2 % en peso, y posteriormente fue molida y tamizada en un molino de cuchillas obteniendo un tamaño máximo nominal de 15 mm.

Tabla 12. Caracterización de la biomasa proporcionada por Biebro S.L y AFPURNA S.L.

Propiedad	Biomasa Bioebro S.L	Biomasa AFPURNA S.L
Análisis inmediato (% en peso)		
Cenizas	1.1	0.5
Volátiles	81.8	80.3
C. Fijo	17.1	14.3
Composición elemental (% en peso)		
Carbono	49.6	49.8
Hidrógeno	6.4	6.5
Nitrógeno	0.2	0.1
Azufre	0.0	0
Oxígeno ¹	43.8	43.6
PCI (MJ/kg)	18.0	18.0

¹ Calculado por diferencia

4.1.2 Neumáticos fuera de uso

Los NFU empleados en la experimentación fueron suministrados por AMSA S.A tras la separación del entramado metálico presente en los mismos y tras haber sido sometidos a un proceso de trituración (Figura 17). En la Tabla 13 quedan reflejadas las características de los mismos.



Figura 17. NFU suministrado por AMSA S.A tras la separación del entramado metálico y tras haber sido sometido a un proceso de trituración.

Tabla 13. Caracterización de los NFU suministrados por AMSA.

Propiedad	NFU - AMSA
Análisis inmediato (% en peso)	
Cenizas	3.8
Volátiles	64.2
C. Fijo	32.0
Composición elemental (% en peso)	
Carbono	87.9
Hidrógeno	7.4
Nitrógeno	0.3
Azufre	1.1
Oxígeno ¹	0.0
PCIp. ISO (MJ/kg)	37.0

4.2 Catalizadores

4.2.1 Transportadores de calor para el proceso *in situ* de pirólisis catalítica

Para la realización de los experimentos de pirólisis catalítica se utilizaron un total de 7 transportadores de calor: arena, sepiolita, bentonita, atapulgita, red mud, dolomía calcinada (CaO.MgO) y calcita calcinada (CaO).

Los materiales de tipo mineral utilizados (sepiolita, bentonita y atapulgita) fueron suministrados por MYTA-SAMCA S.A y el red mud fue suministrado por Alcoa Europe-Alúmina Española S.A. Estos materiales junto con la arena fueron tamizados descartando las partículas inferiores a 300 μm . Así, la distribución de partículas comprendió un intervalo situado entre 300 y 1000 μm . Previo a la experimentación en el reactor de pirólisis los materiales fueron tratados térmicamente a las temperaturas de trabajo en dicho reactor (400-500°C) durante dos horas para asegurar su estabilidad y eliminar el agua adsorbida.

La dolomía calcinada (58% CaO, 36% MgO) y la calcita calcinada (90% CaO) fueron suministradas por Calcinor S.A y obtenidas después de ser sometidas a un proceso de

calcinación a 900°C. Dichos materiales se tamizaron consiguiendo una distribución de partículas situada en un rango de 300-600 µm y fueron alimentados sin ningún tratamiento previo.

4.2.2 Zeolitas

Las zeolitas de partida utilizadas fueron suministradas por *Zeolyst International*, encontrándose en su forma amónica (NH₄-ZSM-5). Para la realización de este trabajo se utilizaron tanto zeolitas ácidas microporosas como jerárquicas, estas últimas obtenidas tras un proceso de síntesis en el laboratorio. Por otra parte, también se incorporaron diferentes especies metálicas a las mismas.

Las zeolitas ácidas microporosas se consiguieron convirtiendo la zeolita ZSM-5 de su forma amónica a su forma ácida mediante calcinación a 450 °C durante 6 horas con aire estático (rampa de temperatura = 5 °C/min).

Para conseguir unas zeolitas con porosidad jerarquizada se aplicó un tratamiento alcalino y otro secuencial tomando como referencia el proceso anterior. En el primero, se utilizó NaOH para disolver parte del silicio y extraerlo de la estructura dando lugar a poros de mayor tamaño, los mesoporos. El segundo combinó el paso anterior con un tratamiento ácido con HCl. De esta manera se eliminó el aluminio extraído de la estructura durante el tratamiento alcalino y así se recuperó el ratio Si/Al disminuido tras la disolución del silicio. Finalmente, se realizó un intercambio iónico con NH₄NO₃ y se calcinó a 450 °C durante 6 horas (rampa de calentamiento = 5 °C/min) para devolverla a su forma ácida.

Por otra parte, la incorporación de los diferentes cationes metálicos se consiguió mediante el método de impregnación húmeda a partir de las disoluciones acuosas de los correspondientes nitratos (99% Sigma-Aldrich) para conseguir un 1 % en peso de carga. Después de secar la muestra en una estufa a 105 °C durante 13 horas, se calcinó en una mufla a 550 °C (1 °C/min durante 4 horas para eliminar los nitratos). Los procesos llevados a cabo se encuentran en mayor detalle a continuación.

Tratamiento alcalino con NaOH

Una vez obtenida la zeolita en forma ácida, por cada 3.3 g de zeolita, se utilizaron 100 mL de NaOH (0.2 o 0.4M dependiendo del caso) y se mantuvo la muestra a 65°C en reflujo y con agitación durante el tiempo y temperatura fijados. Pasado ese tiempo, se introdujo la disolución en un baño de hielo durante 10 min para seguidamente ser filtrada con un filtro de

celulosa (diámetro de poro 2,5 μm , diámetro del filtro 45 mm) y ser lavada con agua destilada hasta pH neutro. Después del filtrado, se introdujo el sólido en la estufa a 105 °C durante 13 horas, obteniendo la zeolita en la forma Na-HZSM-5.

Tratamiento con HCl

Este tratamiento consistió en la preparación de una disolución 0.1 M de HCl de la que se utilizaron 100 mL por gramo de zeolita. La disolución se calentó hasta 65 °C y se añadió la zeolita manteniéndose con agitación y con reflujo durante 6 horas. Una vez terminado se filtró el sólido y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Seguidamente, se secó en una estufa a 105° C durante 13 horas.

Intercambio iónico con NH_4NO_3

Para devolverla a su forma ácida se realizaron dos intercambios consecutivos con NH_4NO_3 1M; las condiciones de los intercambios fueron 80 °C y 24 horas. A dicha muestra se añadieron 12 mL de NH_4NO_3 por gramo de zeolita (en reflujo y con agitación). Transcurrido dicho tiempo, la zeolita se dejó enfriar gradualmente a temperatura ambiente, se filtró con un filtro de celulosa (diámetro de poro 2,5 μm , diámetro del filtro 45 mm) y se lavó con agua destilada (1L aproximadamente) para eliminar el NH_4NO_3 que no se había intercambiado. Seguidamente se dejó secar durante unas 13 h en una estufa a 80 °C, tras lo cual se llevó a cabo el segundo intercambio en las mismas condiciones. Después de los dos intercambios, la zeolita se volvió a encontrar en su forma amónica NH_4 -HZSM-5. Para finalizar, una vez seca la muestra se introdujo en una estufa durante 6 horas a 450°C y con una rampa de 5 °C/min. De esta manera se devolvió la zeolita a la forma ácida H-ZSM-5.

4.3 Instalaciones experimentales

4.3.1 Termobalanza

Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza SETARAM TGDTA-92 como la descrita en la Figura 18. Dicha instalación consta de una microbalanza situada en la parte superior, un horno eléctrico donde está situado el tubo reactor y un sistema de medición y control de temperatura en el interior. El equipo tiene controladores de flujo másico

(BRONCKHORST HI-TEC EL-FLOW y BROOKS 5850TR) situados en una caja de mezclas para poder regular los caudales de gas que entran al reactor. Desde el ordenador, también se pueden accionar las electroválvulas para permitir el paso o no de los gases.

Existen dos vías por las que se introducen los gases de reacción. Una vía superior por donde llega el N_2 para proteger la microbalanza y otra vía por donde se introduce más N_2 al reactor para arrastrar los productos liberados. La muestra es alcanzada por el conjunto de las dos corrientes. Un tubo de alúmina (diámetro interno = 17.7 mm) constituye el reactor, junto con una resistencia de grafito cilíndrica encargada de suministrar la energía necesaria.

Se pueden programar fácilmente rampas de calentamiento y enfriamiento así como las aperturas de las diferentes válvulas y el tiempo de recogida de datos a través del programa informático instalado en el ordenador.

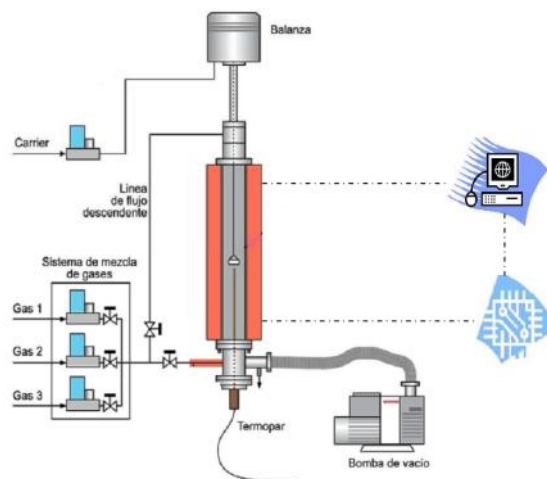


Figura 18. Esquema de la termobalanza SETARAM TGDTA-92.

4.3.2 Reactor de lecho fijo para el proceso de copirólisis de biomasa y NFU

Una de las instalaciones en las que se llevó a cabo el proceso de copirólisis de biomasa y NFU fue un reactor de lecho fijo como el que se muestra en la Figura 19. Un esquema con sistema experimental se puede observar en la Figura 20.



Figura 19. Instalación de lecho fijo diseñada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU

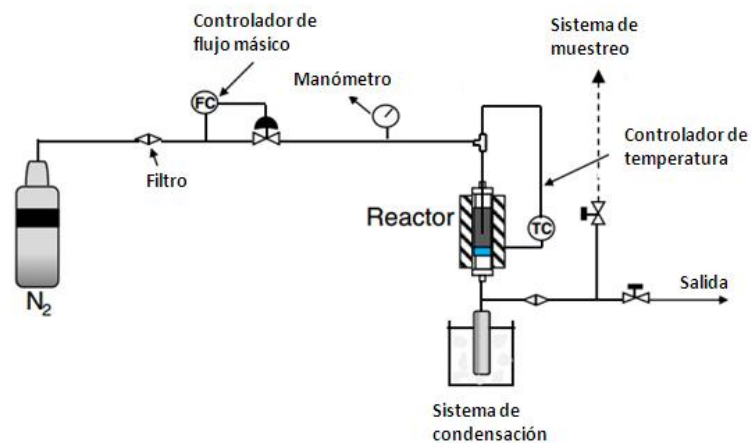


Figura 20. Esquema de la instalación equipada con un reactor de lecho fijo utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

En dicha instalación se pueden diferenciar varias zonas:

- Sistema de alimentación de gas.
- Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento.
- Sistema de condensación.
- Sistema de recogida de gases.

Sistema de alimentación de gas:

Este sistema lo constituye una toma de N_2 y un conducto que lo une a la entrada del reactor de pirólisis, de manera que proporcione una atmósfera inerte al proceso. Para controlar el flujo de N_2 introducido se dispone de un controlador de flujo másico. En la misma línea se

sitúa un manómetro capaz de medir entre 0 y 60 bares, y una válvula de seguridad conectada con la salida de los gases.

Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento:

El reactor está constituido por un tubo vertical de kanthal, de 74 cm de longitud y 1.6 cm de diámetro interno. El aporte de energía necesario para llegar a la temperatura deseada se realiza mediante un horno eléctrico que rodea al reactor capaz de mantener la temperatura homogénea en toda la longitud del reactor. El control de temperatura se realiza a través de un termopar situado en el interior a lo largo del reactor, la cual se controla con un controlador PID.

Sistema de condensación:

Los gases condensables producidos durante la pirólisis se recogen en el depósito sumergido en un baño de hielo.

Sistema de recogida de gases:

Los gases que no han condensado se recogen en una bolsa especial para facilitar su análisis posterior por cromatografía de gases. Mediante una válvula es posible regular el paso de dicha fracción gaseosa.

4.3.3 Reactor de tipo tornillo sin fin

Tanto el proceso de copirólisis de biomasa y NFU como el de pirólisis catalítica se llevaron a cabo en una instalación piloto equipada con un reactor de tipo tornillo sin fin como la que se muestra en la Figura 21. El sistema experimental se puede observar en la Figura 22.



Figura 21. Planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y de NFU.

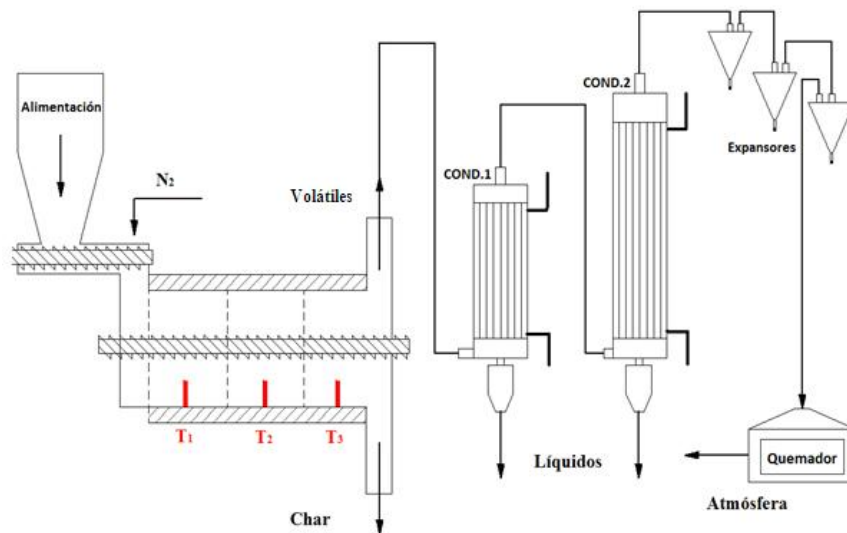


Figura 22. Esquema de la planta piloto equipada con un reactor de tornillo sin fin utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y de NFU.

En dicha instalación se pueden diferenciar varias zonas:

- Sistema de alimentación de gas.
- Zona de alimentación del sólido.
- Sistema recogida de sólidos.
- Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento.
- Sistema de combustión del gas.

Sistema de alimentación de gas

Este sistema lo constituye una toma de N₂ y un conducto que lo une a la entrada del reactor de pirólisis de manera que proporcione una atmósfera inerte al proceso. Para controlar el flujo de N₂ introducido se dispone de un controlador de flujo másico.

Zona de alimentación del sólido

El sistema de alimentación está constituido por dos tolvas de las mismas dimensiones, con capacidad para alimentar unos 20 Kg aproximadamente (ver Figura 23).

Cada tolva está conectada a un tornillo sinfín que transporta el material al reactor. A su vez, cada tornillo se acciona mediante un motor con el que se le puede regular la frecuencia de giro para controlar la cantidad de sólido alimentada.



Figura 23. Tolvas de alimentación de materias primas de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

Sistema recogida de sólidos

Para la recogida del sólido obtenido se dispone de un depósito situado en la parte final del reactor (ver Figura 24). El sólido, una vez pirolizado, cae por gravedad pasando por una válvula de bola que permite el paso del mismo.



Figura 24. Depósito de recogida de sólidos de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

Reactor de pirólisis y sistema de calentamiento

El reactor está compuesto por un tornillo sin fin de eje concéntrico dentro de una camisa cilíndrica (carcasa). Las dimensiones del tornillo son: 80 cm de longitud, 4 cm de paso y 8 cm de diámetro (ver Figura 25). La frecuencia de giro de este tornillo se puede regular con el fin de controlar el tiempo de residencia del sólido en el interior del reactor.



Figura 25. Tornillo sin fin del reactor de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

De esta manera se simula un reactor de tipo flujo pistón, donde el sólido se va descomponiendo a medida que avanza, originando así una corriente gaseosa y un residuo sólido.

El aporte de energía necesario para alcanzar la temperatura de trabajo se realiza con un horno eléctrico que rodea completamente al reactor. Está compuesto de un material cerámico y es capaz de aportar 13 kW. Dicho dispositivo se divide en tres zonas diferentes en las cuales se puede variar la potencia de manera independiente, y así controlar la temperatura a lo largo del reactor ya que cada zona está unida a un termopar.

Es importante que la atmósfera en el interior al llevar a cabo la reacción sea inerte y por tanto, se utiliza un sistema de cierre formado por un retén de silicona, un casquillo de bronce y un cordón de grafito, para asegurar una buena estanqueidad.

Sistema de condensación

El gas producido tras la reacción sale del reactor ayudado por la corriente de gas inerte. Una vez sale del reactor pasa primero por un condensador de carcasa y tubos, y posteriormente por otro condensador conectado en serie para asegurar la condensación de todos los gases condensables (ver Figura 26, izquierda). El líquido refrigerante en ambos condensadores es agua. El agua circula por la carcasa, mientras que el gas circula por el interior de los tubos, tratándose de un sistema a contracorriente.



Figura 26. Condensadores (izquierda) y depósito de recogida del bioaceite (derecha) de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

La fracción líquida condensada cae por gravedad hasta un depósito de recogida conectado directamente con la parte inferior de cada condensador regulando el paso mediante dos válvulas de bola respectivamente (ver Figura 26, derecha).

Como parte del líquido puede ser arrastrado por la corriente de gas, a la salida del segundo condensador se dispone de un sistema de tres expansores de unos 10 L de volumen de tal manera que se asegura la retención dichos líquidos (ver Figura 27).



Figura 27. Expansores instalados en la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

Sistema de combustión del gas

Por último los gases a la salida del último expansor se conectan a un quemador de llama auxiliar, para iniciar y provocar la combustión (ver Figura 28). Antes de la conexión de entrada al combustor se dispone de una válvula para obtener muestras del gas que se analizarán posteriormente y un medidor de flujo tipo vortex para medir el caudal de gas generado.



Figura 28. Quemador de llama auxiliar situado a la salida de la planta piloto utilizada para llevar a cabo el proceso de pirólisis de biomasa y NFU.

4.3.4 Reactor de lecho fluidizado

El proceso de combustión del char procedente del proceso de pirólisis catalítica se llevó a cabo en una instalación equipada con un reactor de tipo lecho fluidizado, la cual se muestra en la Figura 29. Dicha instalación presenta unidades en común con la instalación de pirólisis descrita en el apartado anterior. Un esquema del sistema experimental se puede observar en la Figura 30.



Figura 29. Planta piloto equipada con un reactor de lecho fluidizado utilizada para llevar a cabo los procesos de pirólisis y combustión.

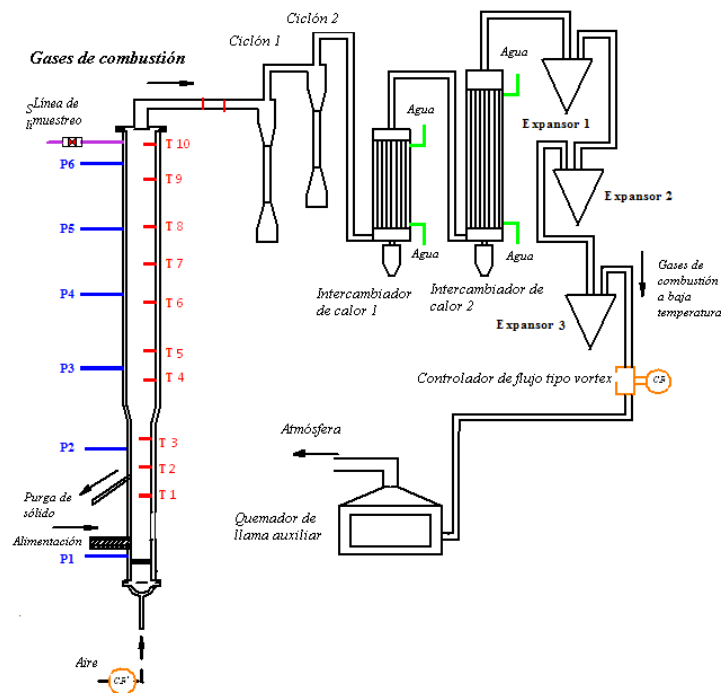


Figura 30. Esquema de la planta piloto equipada con un reactor de lecho fluidizado utilizada para llevar a cabo los procesos de pirólisis y combustión.

En dicha instalación se pueden diferenciar varias zonas:

- Sistema de alimentación de aire.
- Zona de alimentación del sólido.
- Sistema de adecuación del gas.
- Reactor de lecho fluidizado y sistema de calentamiento.
- Sistema de combustión del gas.

Sistema de alimentación de gas

Este sistema lo constituye una toma de aire y dos conductos que lo unen a la entrada del reactor de lecho fluidizado. La entrada principal tiene lugar por la parte inferior del mismo y la entrada de aire secundaria está situada en la parte media del reactor. Para controlar el flujo de aire se dispone de dos controladores de flujo másico.

Zona de alimentación del sólido

El sistema de alimentación está constituido por una tolva de alimentación de forma similar a las expuestas en el apartado anterior. Del mismo modo, la tolva se encuentra conectada a un tornillo sin fin que transporta el material al reactor. Dicho tornillo se acciona mediante un motor con el que se le puede regular la frecuencia de giro para controlar la cantidad de sólido alimentada.

Sistema de adecuación del gas

A la salida del reactor se encuentran varios dispositivos con el objetivo separar las partículas suspendidas y enfriar la corriente gaseosa. Este sistema está compuesto por dos ciclones de alta eficiencia y dos intercambiadores de calor similares a los descritos en la sección anterior.

Reactor de lecho fluidizado y sistema de calentamiento

El reactor está compuesto por una sección tubular de acero inoxidable de 3 metros de altura. El diámetro interior del reactor es de 150 mm, incluyendo una sección de 200 mm para el *freeboard*.

El aporte de energía necesario para alcanzar la temperatura de trabajo se realiza mediante un horno eléctrico que rodea completamente al reactor. Está compuesto de un material cerámico y se divide en cinco zonas diferentes en las cuales se puede variar la potencia de manera independiente, y así controlar la temperatura a lo largo del reactor ya que cada zona está unida a un termopar. La variación de presión se puede medir a través de varios medidores de presión situados en diferentes posiciones a lo largo del reactor.

Sistema de combustión del gas

Por último los gases a la salida se conectan a un quemador de llama auxiliar similar al descrito en la sección anterior, para iniciar y provocar la combustión. Antes de la conexión de entrada al combustor se dispone de una válvula para obtener muestras del gas que se analizarán posteriormente y un medidor tipo vortex para medir el volumen de gas generado.

4.3.5 Reactor de lecho fijo para el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite

La planta equipada con un reactor de lecho fijo mostrada en la Figura 31, se utilizó para llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite. Un esquema describiendo el sistema experimental se puede observar en la Figura 32.



Figura 31. Instalación equipada con un reactor de lecho fijo utilizada para llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite .

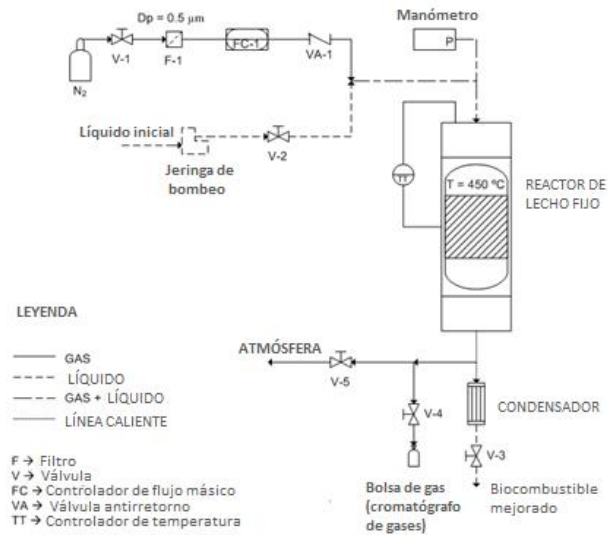


Figura 32. Esquema de la Instalación equipada con un reactor de lecho fijo utilizada para llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.

En dicha instalación se pueden diferenciar varias zonas:

- Sistema de alimentación de gas.
- Sistema de alimentación del bioaceite
- Reactor de craqueo y sistema de calentamiento.
- Sistema de condensación.
- Sistema de recogida de gases.

Sistema de alimentación de gas:

Este sistema lo constituye una toma de N_2 y un conducto que lo une a la entrada del reactor de pirólisis, de manera que proporcione una atmósfera inerte al proceso. Para controlar el flujo de N_2 introducido se dispone de un controlador de flujo másico.

Sistema de alimentación de gas:

Este sistema lo constituye una jeringa accionada por un sistema de control de la alimentación. La salida se conecta con la entrada al reactor por la parte superior. Una imagen del sistema de alimentación se puede ver en la Figura 33.

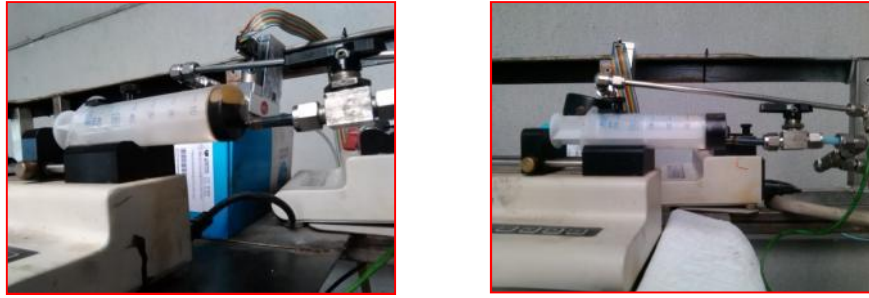


Figura 33. Sistema de alimentación del bioaceite utilizado para llevar a cabo el posterior craqueo catalítico de sus vapores.

Reactor de craqueo y sistema de calentamiento:

El reactor está constituido por un tubo vertical de acero inoxidable de 54 cm de longitud y 1.6 cm de diámetro interno. El catalizador (0.5 g) se sitúa el reactor soportado por dos lechos de lana de cuarzo (0.5 g cada una) y 4 g de abalorios de cuarzo localizados en la parte superior del lecho para mejorar la transferencia de masa.

El aporte de energía necesario para llegar a la temperatura deseada se realiza mediante un horno eléctrico que rodea al reactor, capaz de mantener la temperatura homogénea en toda la longitud del reactor. El control de temperatura se realiza a través de un termopar situado en el interior. La temperatura se controla con un controlador PID.

Sistema de condensación:

La fracción volátil condensable se recoge en un depósito sumergido en un baño de hielo para su posterior análisis.

Sistema de recogida de gases:

Los gases que no han condensado se recogen en una bolsa especial para facilitar su análisis posterior por cromatografía de gases (ver Figura 34). Mediante una válvula es posible regular el paso de los gases.



Figura 34. Sistema de recogida de los gases no condensables producidos en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.

4.4 Técnicas de caracterización

En este apartado se explican con mayor detalle las técnicas de análisis utilizadas durante la realización de este trabajo.

4.4.1 Caracterización del bioaceite

Análisis elemental e inmediato

La materia prima de partida, así como los productos fueron caracterizados mediante análisis elemental en un analizador Carlo Erba modelo EA1108. Esta técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura de 1000 °C. Tras la combustión los diferentes productos de combustión son transportados mediante un gas portador y selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Por otro lado, el Análisis Inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil de una muestra. La determinación de cada porcentaje se realiza según la norma ISO-589-1981, ISO-1171-1976 e ISO-5623-1974 respectivamente, obteniéndose por diferencia el carbono fijo.

Poder Calorífico

El poder calorífico de un combustible representa la cantidad de calor generada por la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible en un recipiente cerrado. La determinación del poder calorífico fue determinada por medio de un calorímetro isoperibólico IKA C-2000 según la norma ASTM D1989-97.

Contenido de agua. Método Karl-Fischer (KF)

El contenido de agua de las muestras líquidas se determinó por el método *Karl-Fischer* (*Crison Titromatic*) de acuerdo a la norma ASTM E203-96. Dicho método se basa en distintas valoraciones analíticas a partir de las cuales se consigue hallar la cantidad de humedad de la muestra. Como disolvente se utiliza *Aquagent Solvent CM* (Scharlau) y como agente valorante una solución de *HYDRANAL-titrant 5* (Sigma-Aldrich).

Número de acidez total (TAN)

El número de acidez total (TAN) mide la cantidad de ácido presente en el bioaceite expresándolo a través de la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos necesaria para neutralizar los ácidos en un gramo de bioaceite. El TAN se determinó mediante una valoración (Mettler Toledo T50) en la cual la muestra se disuelve en 60 ml de disolvente (mezcla de etanol y dimetileter en relación 1:1) y es valorada con una disolución de hidróxido de potasio en etanol. En la disolución se encuentra sumergido un electrodo el cual se conecta a un voltímetro. La lectura del medidor (mV) se representa frente al volumen de valorante añadido y el valor final se obtiene del punto de equivalencia de la curva obtenida.

pH

El pH de las muestras se llevó a cabo por medio de un electrodo (Mettler Toledo) con electrolito líquido (3 mol/L KCl). El electrodo se sumerge en la muestra hasta que se estabiliza el valor del pH.

Viscosidad

La viscosidad de las muestras se determinó utilizando un viscosímetro *Brookfield* LVDV-E. Las medida se realiza a 40 °C y el valor obtenido se mide en cP tras un mínimo tiempo de estabilización de la muestra de 30 minutos.

Densidad

La densidad de las muestras se determinó utilizando un densímetro digital *Antor-Paar* DMA35N. El aparato lleva una bomba estilo pipeta para la toma de muestras y posteriormente se realiza la medición. La capacidad mínima de medición es de 2 mL y dicha medición se realiza temperatura ambiente (alrededor de 20 °C).

Cromatografía gases/masas (GC/MS)

La composición química de la fase orgánica se determinó mediante cromatografía gases/masas utilizando un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 conectado a un espectrómetro de masas Saturn 2200. Para ello, se utilizó una columna capilar CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m × 0.25 mm d.i. x 0.25 µm espesor thickness). El proceso llevado a cabo se explica a continuación. La temperatura inicial del horno es de 40 °C y se mantiene durante 4 minutos para seguidamente calentarlo con una rampa de 4°C/min hasta alcanzar los 300°C. Dicha temperatura se mantiene durante 16 minutos y el flujo de gas de arrastre (Helio) se mantiene a un caudal de 1mL/min. Las temperaturas del inyector, el detector y la línea de transferencia se fijan en 300 °C, 220 °C y 300 °C respectivamente y la cantidad de la muestra inyectada corresponde a 1 µL (1:25 % en peso de muestra: disolvente, siendo el disolvente una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂:C₂H₆O). Dicha muestra se inyecta con un retraso del disolvente de 7.5 min.

El espectrómetro de masas opera en modo de ionización de electrones en un rango de 35-550 m/z. Cada pico se asigna a diferentes compuestos de acuerdo a la relación m/z, la cual está definida previamente en la librería automática NIST 2011. Cada muestra se analiza por duplicado y los resultados mostrados son la media resultante.

4.4.2 Caracterización de la fracción gaseosa

Gases en el proceso de pirólisis y craqueo catalítico

Los gases producidos durante los procesos llevados a cabo se analizaron en un cromatógrafo *Hewlett Packard 5890 series II*. El cromatógrafo se compone de dos columnas. Una columna de tamiz molecular con detector TCD en la que se miden el H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ y otra columna Hayesep Q en la que se miden el H₂, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y C₃H₈. El volumen de muestra inyectado es de 100 µL. Para ambas columnas la temperatura del detector se encuentra a 200°C y la temperatura en el inyector es de 150°C. La temperatura del horno es de 60°C cuando los gases pasan la columna Hayesep Q, y 90°C cuando se analizan por la columna de tamiz molecular.

Gases en el proceso de combustión y sistema de medición de HAPs

La medida de los gases obtenidos tras el proceso de combustión realizado en la planta de lecho fluidizado se realizó de una manera continua y a través de un dispositivo TESTO 350 XL. Con este dispositivo se puede obtener la medida en línea de las composiciones O₂, CO, CO₂, NO_x y SO₂.

En el mismo punto se situó un sistema de captura de HAPs. El sistema de captura estaba formado por: un filtro de cuarzo (47 mm de diámetro) para determinar las partículas HAPs seguido de dos cartuchos de tubo de acero conectados para determinar los HAPs en fase gaseosa en cuyo interior se situó 1.5 gramos de resina XAD-2 con el apoyo de lana de cuarzo. De esta manera, el sistema de resinas se mantiene a 120 ° C con el fin de evitar la condensación de agua. Anteriormente a la toma de muestras, se realizó una extracción Soxhlet con diclorometano a los filtros y la resina XAD-2 durante 24 horas para eliminar los contaminantes potenciales en el método analítico. Los HAPs se cuantificaron según publicaciones previas utilizando técnica de cromatografía de gases masas masas (GC-MS-MS).

4.4.3 Caracterización de la fracción sólida

Para llevar a cabo la caracterización de la fracción sólida se llevaron a cabo diferentes técnicas analíticas. La determinación del poder calorífico, el análisis elemental y el inmediato sigue el mismo proceso descrito en la sección 4.4.1 para la caracterización del bioaceite.

4.4.4 Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La muestra dispersa los rayos X en direcciones e intensidades determinadas dependiendo de los electrones asociados a los átomos presentes en la estructura. Esto da lugar a la señal de difracción del sólido que es el reflejo de su estructura cristalina y es característica de cada sustancia.

Una vez realizados los análisis con esta técnica, los resultados se cotejan con la base de datos y comparando las informaciones se deduce el compuesto y/o su estructura. Estos datos están recogidos en bases de datos del “*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*”. Los análisis se han realizado en un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con blanco de cobre y un detector de centelleo. Las condiciones del análisis fueron un rango de medida de $2,8^\circ$ - $39,8^\circ$ con un paso de $0,050^\circ$ cada 3 segundos, temperatura del laboratorio 25°C y una fuente de radiación de Cu-K α con una longitud de onda de 532 nm.

Isotermas de adsorción/desorción

Para observar los cambios producidos en la porosidad se pueden emplear distintos métodos relacionados con la capacidad de adsorción del sólido. La adsorción consiste en la acumulación de un material (adsorbato) sobre una superficie (adsorbente). La cantidad adsorbida de un gas en un sólido depende de las características del sólido, de la presión de equilibrio del gas y la temperatura.

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para N_2 -196°C , para CO_2 0°C , etc...), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma posee una forma determinada que permite la clasificación del material según su porosidad de acuerdo con la IUPAC. La isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad

adsorbida se calcula mediante la aplicación de una ecuación de estado para gases y líquidos a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción. El área superficial así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos.

La fisisorción de N_2 se realizó mediante un analizador de adsorción de gas Quantachrome Autosorb. La adsorción se llevó a cabo a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, y antes de las medidas de adsorción, las muestras se desgasificaron *in situ* en condiciones de vacío (4 mbar) a 250°C durante 4 horas.

En este trabajo se han utilizado el método *BET* [42], para obtener la superficie específica total S_{BET} , el método *t-plot* [43] para hallar el volumen de microporos (V_{MICRO}) y la superficie específica de mesoporos. El volumen de mesoporos (V_{MESO}) se ha calculado aplicando la siguiente ecuación: $V_{\text{MESO}} = V_{\text{ads a } P/P_0 = 0.99} - V_{\text{MICRO}}$.

Quimisorción de amoníaco y desorción a temperatura programada (TPD)

La acidez de las muestras se determinó mediante un TPD de amoníaco (NH_3). El número de ácidos presentes en la estructura determina la cantidad de amoníaco adsorbida. Cuanto mayor sea el número de ácidos mayor será la cantidad de NH_3 retenida. Según el tiempo al que van apareciendo los picos se relacionará con un tipo de ácido más o menos fuerte según bibliografía y según la intensidad y amplitud de los mismos se calculará la cantidad.

El equipo del que se dispone es un analizador AUTOCHEM II 2920. Este analizador permite estudiar reacciones catalíticas bajo condiciones reales. Se pueden realizar reacciones de quimisorción así como experimentos de desorción a temperatura programada, reducción a temperatura programada (TPR) y oxidación a temperatura programada (TPO). El equipo consta de un detector de conductividad térmica (TCD) que contiene filamentos de oro-plata.

El analizador mide la diferencia de conductividad entre gases que pasan por la muestra y por los filamentos de referencia. Cuando la muestra reacciona con el gas, se produce un cambio en la composición del gas y, como resultado, cambia la conductividad térmica del gas. El detector registra el cambio en la cantidad de electricidad requerida para mantener constante la temperatura del filamento. El software del equipo convierte las señales eléctricas a datos físicos significativos tales como el volumen adsorbido, volumen loop y concentración del gas.

Las cantidades de muestra utilizadas durante el ensayo fueron de aproximadamente 0.2 g. Para eliminar las posibles impurezas superficiales, las muestras se trataron con un flujo de Ar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h, seguido de una saturación a $150\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un flujo de NH_3 en Ar (30

mL/min), tras lo cual se desorbe el NH₃ débilmente adsorbido mediante una evacuación de 30 min a la misma temperatura (125°C). Para la desorción se purgaron las muestras con un flujo de He de 30 mL/min. Las medidas de la desorción a temperatura programada se tomaron cada segundo mientras el reactor aumenta su temperatura hasta los 600 °C con una rampa de 5 °C/min.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para identificar la morfología de los catalizadores con especies metálicas se utilizó la técnica TEM por medio de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución Tecnai F30. En dicha técnica, la muestra es irradiada por un haz de electrones con voltaje uniforme. Una parte de los electrones se transmite, otra se dispersa y la última parte sufre interacciones que producen otras emisiones, electrones secundarios, etc. La información de la muestra (morfología, estructura, disposición de partículas...) puede obtenerse a partir de dichas señales.

Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier de moléculas sonda (FTIR)

La técnica FTIR se llevó a cabo en un espectrómetro *Bruker* IFS 66 con el objetivo de determinar la concentración de los centros ácidos de *Brønsted* y *Lewis* en las zeolitas. Las muestras fueron desgasificadas a vacío (10⁻³ mbar) durante 4h a 420°C antes de adsorber la piridina o la 2,6-di-*tert*-butilpiridina a temperatura ambiente. Los gases y las moléculas adsorbidas débilmente fueron eliminados por evacuación a 400°C durante 30 minutos para el caso de la piridina y a 150°C durante 1h para 2,6-di-*tert*-butilpiridina. La concentración total de los centros ácidos de *Brønsted* o *Lewis* fueron calculados a partir del área bajo la banda de adsorción de piridina a 1545 y 1454 cm⁻¹ usando los coeficientes de $\epsilon_{Brønsted} = 1.67$ cm/μmol y $\epsilon_{Lewis} = 2.94$ cm/μmol. La concentración de los centros ácidos de *Brønsted* asociados a la superficie externa de los mesoporos se evaluó a través del área de la banda de adsorción de la 2,6-di-*tert*-butilpiridina a 1530 cm⁻¹ usando un coeficiente $\epsilon_{Brønsted} = 1.67$ cm/μmol.

5. Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados más destacados obtenidos de la investigación realizada sobre las diferentes tecnologías aplicadas para la mejora del bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica. En primer lugar se exponen los resultados obtenidos tras la aplicación de los procesos de mejora realizados *in situ* y seguidamente, se exponen los resultados más relevantes alcanzados tras la aplicación del proceso de mejora de una manera *ex situ*.

5.1 Procesos de mejora *in situ*

En este apartado de la investigación se ha estudiado la producción de biocombustibles de segunda generación mediante los procesos de copirólisis de biomasa y NFU y la pirólisis catalítica de biomasa utilizando transportadores de calor de bajo coste. En primer lugar, cabe destacar que se ha conseguido el objetivo general que se planteaba, ya que se ha demostrado la viabilidad de una planta piloto de 100KWt accionada por un reactor de tipo tornillo sin fin para llevar a cabo ambos procesos. De este modo, se ha conseguido obtener biocombustibles de una calidad mejorada los cuales presentan mayor estabilidad en el almacenamiento.

Para llevar a cabo dicha experimentación se han procesado alrededor de 500 kg de biomasa residual forestal. A su vez, se ha considerado tanto la utilización de un promotor de origen plástico como los NFU, como siete sólidos diferentes como transportadores de calor, ya sean con o sin propiedades catalíticas. Durante la experimentación, se han producido alrededor de 230 kg de biocombustibles líquidos de segunda generación, los cuales han sido caracterizados en profundidad en el laboratorio para determinar tanto su composición como sus principales propiedades para su posible aplicación como biocombustible. Además, se han obtenido alrededor de 125 kg de carbón vegetal y gases no condensables, los cuales pueden ser integrados energéticamente al proceso actuando como combustibles sólidos y gaseosos respectivamente. Para ello, ambas fracciones han sido analizadas para determinar su aprovechamiento energético dentro del proceso desarrollado.

A continuación se describen en mayor detalle el planteamiento y el desarrollo de los procesos llevados a cabo, así como el impacto de los resultados obtenidos.

5.1.1 Copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso

En este apartado se muestran los resultados obtenidos más relevantes del proceso de copirólisis de biomasa y NFU, los cuales se presentan en forma de un artículo publicado en la revista internacional *Fuel processing technology*:

Artículo I:

Martínez JD, Veses A, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, Puy N, Artigues A, Bartrolí J, García T. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology* 2014; 119: 263–271.

Para la realización de este trabajo se llevó a cabo el proceso de copirólisis de biomasa lignocelulósica y neumáticos fuera de uso en dos reactores diferentes. En primer lugar, en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio y posteriormente, en una instalación a escala piloto equipada con un reactor tipo tornillo sin fin operando de manera continua. El objetivo del trabajo fue estudiar dicho proceso evaluando diferentes proporciones de biomasa y NFU en la alimentación de manera que llevara a una mejora de las propiedades físico-químicas del bioaceite obtenido a partir del proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica. Para afrontar dicho objetivo, se llegaron a utilizar mezclas de biomasa/NFU con un contenido de hasta un 20% en peso de NFU. La biomasa utilizada estaba compuesta de residuos forestales con restos de corteza y los NFU fueron empleados tras la eliminación del entramado metálico. De esta manera, se pretendía ofrecer una ruta simple para la mejora del bioaceite en un solo paso, evitando o minimizando la necesidad de etapas catalíticas adicionales. En la Figura 35 y la Figura 36, se detallan los esquemas del proceso llevado a cabo para cada reactor junto con los resultados más destacados.

Para llevar a cabo dicho proceso, se realizó en primer lugar un estudio termogravimétrico. Este estudio tenía como objetivo determinar en qué intervalo de temperatura tenía lugar la devolatilización conjunta de la biomasa y los NFU y así asegurar una interacción entre los radicales desprendidos de ambas materias durante el proceso. Los resultados mostraron que una temperatura de trabajo de 500°C era adecuada para promover este tipo de interacciones.

Posteriormente, se procedió a realizar y evaluar el proceso de copirólisis tanto en el reactor de lecho fijo como en el reactor tipo tornillo sin fin, en el cual se había realizado con éxito anteriormente los procesos de pirólisis de biomasa [13] y NFU de una manera

independiente [108]. Para evaluar dicho proceso, se determinó tanto el rendimiento como la naturaleza de las diferentes fracciones obtenidas. Concretamente, la caracterización de la fracción líquida se llevó a cabo determinando su composición elemental y su PC, así como diferentes propiedades para su evaluación como combustible tales como su contenido de agua, su pH, su TAN, su densidad y su viscosidad. Además, los principales componentes de dicha fracción se determinaron mediante un análisis cualitativo mediante cromatografía de gases/masas (GC/MS). La fracción sólida fue caracterizada determinando su PC, y la composición de la fracción gaseosa fue determinada mediante cromatografía de gases.

Tras la experimentación llevada a cabo en ambos reactores, fue remarcable la obtención de un líquido con una sola fase para todas las proporciones biomasa/NFU estudiadas. Este hecho, el cual se puede asociar con la interacción de los radicales liberados produciendo un líquido con menor cantidad de agua que no da lugar a separación de fases, es de verdadero interés debido a que las fracciones líquidas obtenidas tras los procesos de pirólisis de biomasa y de NFU de una manera independiente no resultan miscibles, produciéndose una separación de fases.

De una manera general, la introducción de NFU en la alimentación al trabajar tanto en un reactor de lecho fijo como en un reactor de tornillo sin fin, conducía generalmente a mejoras en las propiedades del mismo en comparación con el líquido obtenido tras la pirólisis de biomasa solamente. Así, estas mejoras se reflejaban directamente en la reducción del contenido de oxígeno y el contenido de agua, la reducción de los problemas asociados con la acidez, aumentando el valor del pH y disminuyendo el TAN y el aumento del PC. Si bien se pudo concluir que la introducción de diferentes proporciones de NFU en la alimentación conduce a una mejora de las propiedades del líquido obtenido, cabe destacar que al trabajar en un reactor de tipo tornillo sin fin, algunas de estas propiedades como el TAN, la viscosidad y el PC se mejoraron respecto al valor teórico esperado, pudiéndose encontrar efectos sinérgicos positivos al trabajar en esta disposición y con las condiciones de operación previamente fijadas.

Una vez observado que dicha disposición era la más adecuada para llevar a cabo el proceso de copirólisis de biomasa y NFU, se procedió a cuantificar en mayor detalle la composición química de la fracción líquida. Así, se observó que la introducción de pequeñas cantidades de NFU en la alimentación permitía aumentar la fracción de compuestos aromáticos ligeros, compuestos con gran importancia y aplicaciones en la industria petroquímica, los cuales apenas se encuentran en el bioaceite procedente del proceso convencional de pirólisis de biomasa lignocelulósica. Además, se pudo observar que la presencia de NFU en la alimentación permitía disminuir notablemente la fracción de aldehídos y fenoles lo cual, conllevaba a una mejora significativa de la estabilidad de la fracción líquida. Este hecho se pudo confirmar

posteriormente debido a las mínimas diferencias encontradas entre el valor inicial de la viscosidad y el valor de la misma tras mantener almacenada dicha fracción 6 meses.

Por otra parte, los otros subproductos obtenidos tras el proceso de copirólisis, la fracción sólida y la fracción gaseosa, fueron analizados para estudiar su posible aplicación. Cabe destacar que se observaron las mismas tendencias al trabajar con los dos tipos de reactor. Por una parte, la fracción sólida presentó valores de PC cercanos a 30 MJ/kg y por tanto, conservó su potencial para su aplicación en procesos de combustión. Por otro lado, como era de esperar, debido a las características de los NFU, la fracción de H₂ y en especial la de hidrocarburos más pesados aumentó a medida que se aumenta la cantidad de NFU en la alimentación y por tanto se produjo un aumento sustancial del PC de dicha fracción, lo que mejora sobremanera la posible integración energética del proceso para cumplir los requerimientos de energía del mismo.

A partir de los resultados mostrados, se puede concluir que el proceso desarrollado en este proyecto presenta unas claras ventajas en relación al proceso convencional de pirólisis de biomasa. Desde un punto de vista industrial se ha producido una mejora en la calidad de la fracción líquida obtenida así como una mejora en la fracción gaseosa que permita más fácilmente la integración energética del proceso. Por otra parte, desde un punto de vista medioambiental se ha logrado reducir los efectos adversos producidos por la disposición de residuos como los NFU en vertederos.

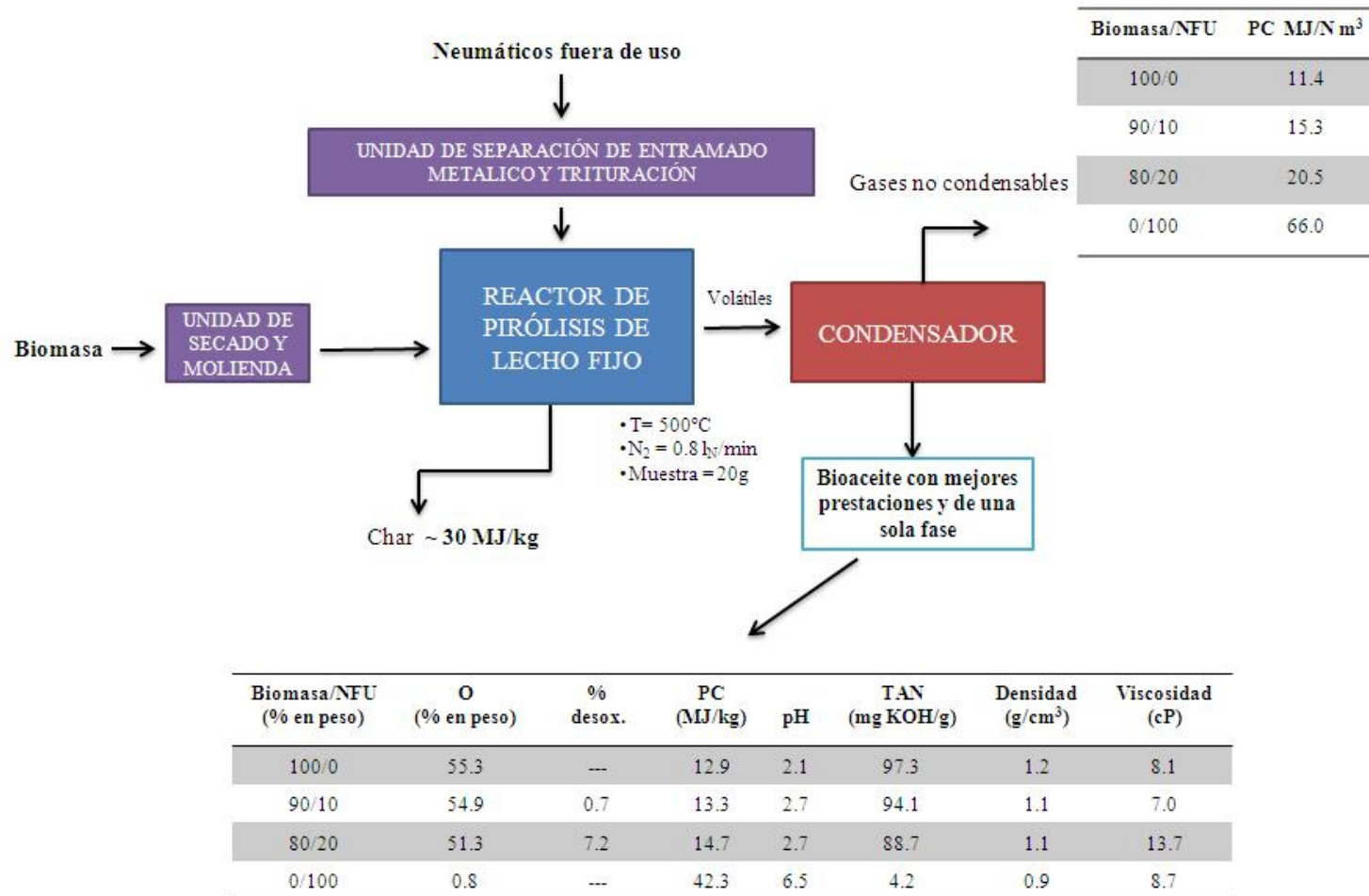


Figura 35. Resultados obtenidos tras el proceso de copirólisis de biomasa y NFU en un reactor lecho fijo.

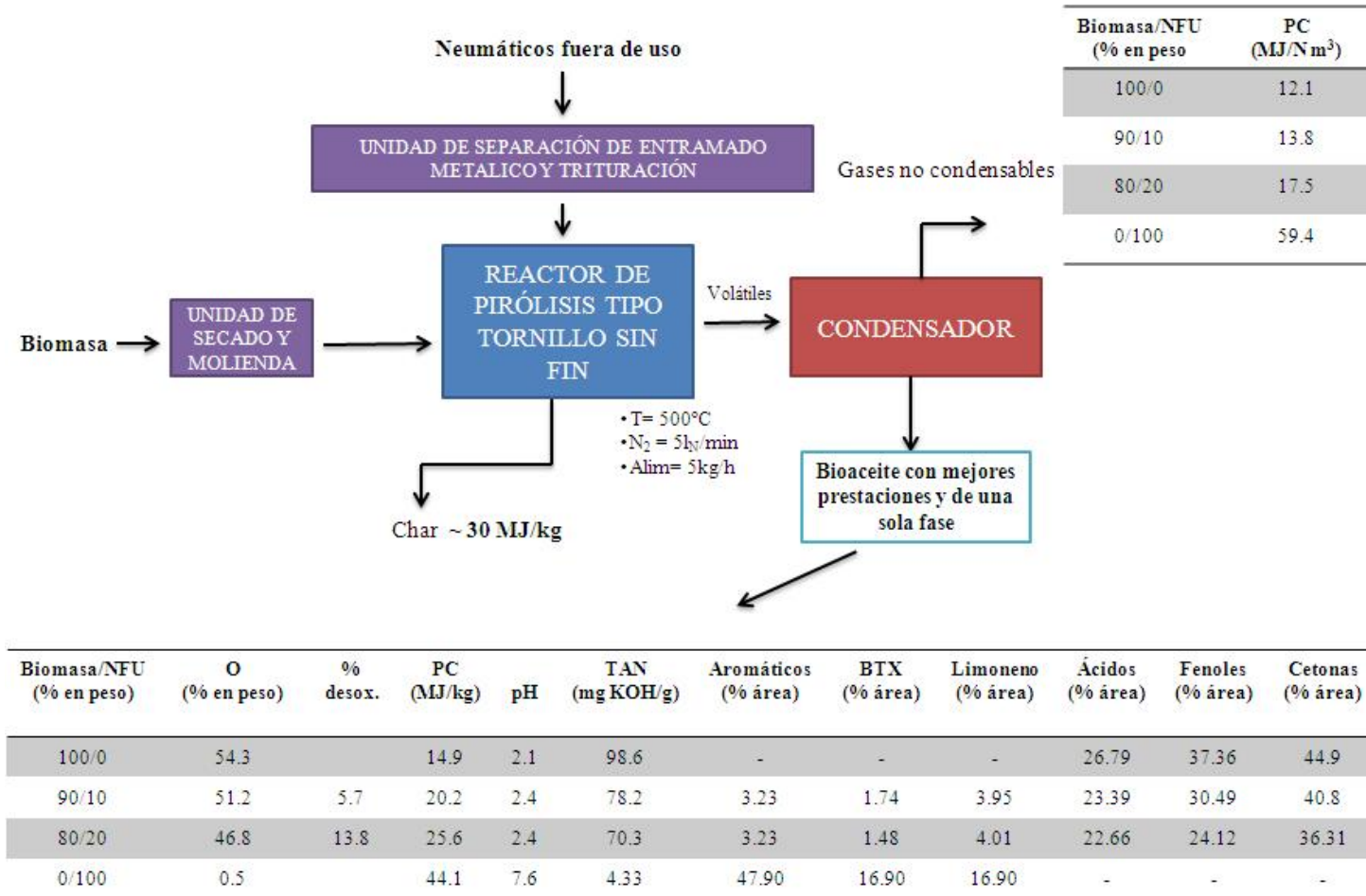


Figura 36. Resultados obtenidos tras el proceso de copirólisis de biomasa y NFU en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.

5.1.2 Pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste

En este apartado se presenta un resumen con los resultados más relevantes obtenidos tras la aplicación del proceso de pirólisis catalítica de biomasa usando transportadores de calor de bajo coste. Los resultados obtenidos se presentan en forma de tres artículos. Dichos artículos han sido publicados en diferentes revistas internacionales, *Fuel* (Artículo II y IV) y *Bioresource Technology* (Artículo III).

Artículo II:

Veses A, Aznar M, López JM, Callén, Murillo R, García T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an Auger reactor using low cost materials. *Fuel* 2015; 141: 17–22.

Artículo III:

Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, Callén MS, Murillo R, García T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an Auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour Technol.* 2014; 162:250–258.

Artículo IV:

Veses A, Aznar M, Callén MS, Murillo R, García T. An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties. *Fuel* 2016; 181: 430–437.

El proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor a grandes escalas parte de la necesidad de realizar el proceso de una manera auto-térmica de tal forma que se presente como una alternativa económicamente viable. De esta modo, la metodología para llevar a cabo este trabajo sigue la misma premisa tal y como se puede observar en el esquema mostrado en la Figura 37. En dicho proceso se pueden distinguir tres partes principales: (i) un reactor de pirólisis, constituido por un reactor de tipo tornillo sin fin diseñado para operar continuamente con una capacidad de aproximadamente 10 kg/h de biomasa; (ii) un reactor de lecho fluidizado en el cual, una vez llevado a cabo el proceso de pirólisis, la fracción sólida junto con el transportador serían sometidos a un proceso de combustión donde se produciría por una parte la regeneración del catalizador y por otra, el aporte necesario para el calentamiento suficiente del transportador de calor y de este modo alcanzar los requerimientos térmicos en el proceso de

pirólisis y; (iii) una unidad de secado de biomasa para adecuar la materia prima a unos niveles óptimos para llevar a cabo el proceso de pirólisis. Para ello, los gases no condensables producidos serían conducidos a un combustor donde se producirá la suficiente energía para llevar a cabo el proceso de secado de la biomasa en dicha unidad.

Partiendo de esa base, el proceso llevado a cabo se dividió en dos partes principalmente. Por una parte, se llevó a cabo la optimización del proceso de pirólisis catalítica y, por otra, se llevó a cabo la optimización del proceso de integración energética a partir de la realización experimental de varios ciclos de pirólisis-combustión del transportador.

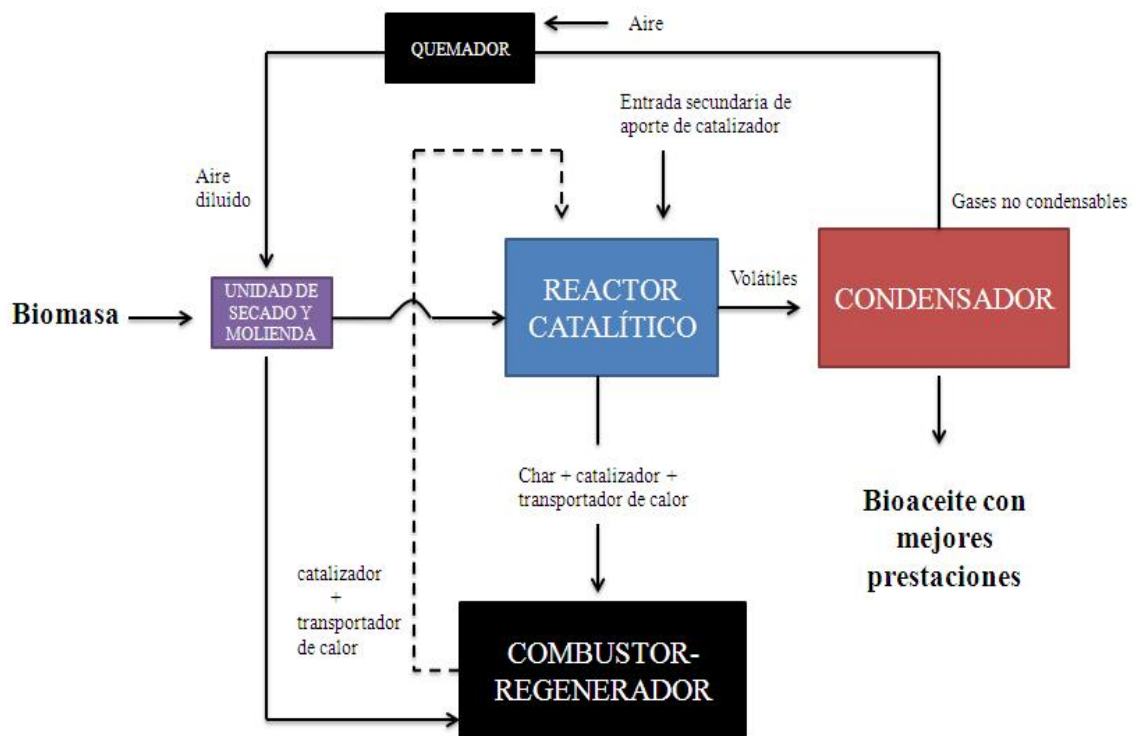


Figura 37. Esquema de la estrategia propuesta para llevar a cabo el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste.

5.1.2.1 Optimización del proceso de pirólisis catalítica

La fase orgánica obtenida tras el proceso de pirólisis, debido a las características físico-químicas que presenta, es la que posee un mayor potencial para su uso como biocombustible. Por ello, este estudio se centró principalmente no sólo en maximizar la producción de dicha fase sino también en obtener un producto con mejores propiedades y más estable.

Para esta primera parte, se seleccionaron diferentes transportadores de calor, los cuales se pueden dividir en varios grupos. Por una parte, minerales de bajo coste como la sepiolita, la atapulgita o la bentonita, todos ellos disponibles en grandes cantidades en nuestra zona. Por otra, un residuo de la producción de bauxita, conocido como *red mud* y finalmente, materiales de tipo calcáreo como la dolomía calcinada (CaO.MgO) y la caliza calcinada (CaO). Para conseguir unos resultados de referencia y poder valorar el alcance de los resultados obtenidos se realizaron las mismas pruebas con un transportador de calor sin propiedades catalíticas como la arena.

Los transportadores de calor fueron seleccionados no solo en base a su bajo coste, sino también por sus altos valores de capacidad calorífica, los cuales favorecían una buena capacidad de transferencia de calor entre el transportador sólido y la biomasa. Además, podían ser favorables debido a su estabilidad estructural y su resistencia mecánica para afrontar los distintos procesos que tendrían lugar durante la operación cíclica, tales como el desplazamiento de los sólidos por los distintos tornillos sin fin o su fluidización en el reactor de combustión. Así, el objetivo del trabajo fue optimizar el proceso de pirólisis catalítica en el reactor de tornillo sin fin, de forma que se produjera tanto un incremento del rendimiento a la fracción líquida, como una mejora de sus propiedades físico-químicas.

Para llevar hacer frente a dicho objetivo, se realizó en primer lugar un estudio previo para determinar la temperatura óptima de trabajo en un intervalo comprendido entre 400 y 500°C. Dicho estudio permitió observar que la temperatura juega un papel muy influyente en los rendimientos de las diferentes fracciones obtenidas. Este estudio, condujo a la selección de 450°C como temperatura de trabajo. De esta manera, a dicha temperatura, era posible evitar la aparición de reacciones secundarias que favorecían la formación de compuestos orgánicos pesados, los cuales se depositaban en la fracción sólida.

Una vez seleccionada la temperatura óptima de trabajo, se estudió la influencia en el proceso de la utilización de diferentes proporciones de catalizador y biomasa. La relación catalizador/biomasa es un factor clave que debe ser optimizado con precisión, no solamente por factores económicos, sino también para asegurar una suficiente área de contacto de los vapores y evitar a su vez la formación de compuestos no deseados. Tras la realización de este estudio

con todos los catalizadores propuestos, se pudo concluir de una manera inmediata que grandes aportes de catalizador (ratios de catalizador a biomasa de 3:1 y 1:1 en peso) no resultaba apropiado para conseguir el objetivo de maximizar la fracción líquida, trabajando en este tipo de disposición a las condiciones de operación fijadas. Esto era debido a la aparición de reacciones secundarias que conducían a la formación de alquitrans, lo que conllevaba no sólo a la obtención de un subproducto indeseado, sino problemas operacionales y una disminución de la fracción líquida obtenida. Este estudio llevó a la conclusión de que incorporar una proporción de biomasa a catalizador de 1 a 6 en peso resultaba ser la relación óptima para llevar a cabo el proceso con los materiales de tipo mineral y para el *red mud*, mientras que una proporción de 1 a 3 era la adecuada para llevar a cabo el proceso con los catalizadores de tipo calcáreo.

Ya con las condiciones optimas fijadas para maximizar la fracción líquida para cada uno de los catalizadores propuestos, se llevó a cabo la caracterización de las distintas fracciones obtenidas en dichas condiciones. La caracterización de la fracción líquida se llevó a cabo determinando su análisis elemental y su PC, así como diferentes propiedades para su análisis como combustible tales como su contenido de agua, su pH, su TAN, su densidad y su viscosidad. Además, los principales componentes de dicha fracción se determinaron por medio de un análisis semi-cuantitativo llevado a cabo por cromatografía GC/MS. La fracción sólida fue caracterizada determinando su PC y los componentes de la fracción gaseosa fueron determinados mediante cromatografía de gases.

Atendiendo a la fracción líquida obtenida, cabe destacar que para todos los casos se obtuvo un líquido fácilmente separable en dos fases mediante el proceso de centrifugación-decantación. Si bien la distribución de las fases fue diferente según el catalizador utilizado, se situó generalmente en un rango aproximado de 30-35 % en peso para la fracción orgánica (ver Tabla 14), valores mayores a los obtenidos al trabajar con un transportador de calor sin propiedades catalíticas.

Tabla 14. Fracción orgánica obtenida para cada uno de los experimentos llevados a cabo tras la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica en un reactor tipo tornillo sin fin a escala piloto. A modo de comparación se incluyen los resultados obtenidos en el test no catalítico realizado con arena como transportador de calor. Los valores corresponden a los % en peso de dicha fracción una vez separados de la fase acuosa mediante un proceso de centrifugación-decantación.

Experimento	Fase orgánica (% en peso)
Arena	27
Sepiolita	30
Bentonita	29
Atapulgita	31
Red Mud	31
CaO.MgO	31
CaO	34

Cabe destacar que de forma general las propiedades de dicha fracción fueron mejoradas tras el proceso catalítico (ver Figura 38). De esta manera, se redujo el contenido de oxígeno y se aumentó el PC. Además, se redujeron los problemas asociados con la acidez, aumentando el valor del pH y disminuyendo el del TAN. Particularmente, los materiales de tipo mineral así como el *red mud* permitieron obtener un bioaceite con mejores propiedades físicas (viscosidad y densidad) y más estable a lo largo del tiempo, mientras que los materiales de tipo calcáreo permitieron obtener los valores máximos en el PC, las mayores tasas de reducción de oxígeno y las mejores propiedades en términos de reducción de acidez. En concreto, al utilizar CaO se maximizaron los valores de PC y tasa de reducción de oxígeno, llegando a obtener un poder calorífico de 30 MJ/kg y una tasa de reducción de oxígeno del 23 % aproximadamente.

De la misma manera, atendiendo a la composición química del bioaceite, se pudo observar ciertas mejoras reflejadas principalmente en una disminución en los componentes ácidos, requisito fundamental para su posterior aplicación como combustible. De una manera más concreta, se pudo observar que trabajando con materiales de tipo mineral y *red mud* se consiguió aumentar la fracción aromática BTX en un rango de 24-32 %. Por otra parte, los materiales de tipo calcáreo no sólo permitieron aumentar la fracción aromática total sino también, permitieron una mayor reducción de compuestos no deseados como los furanos, así como un aumento de las cetonas lineales, evidenciando que los materiales de tipo calcáreo promueven las reacciones de deshidratación. Además, si bien la concentración de los fenoles presentes no se vio alterada, se produjeron cambios de manera significativa en compuestos puntuales. De esta manera se obtuvieron compuestos fenólicos con menor contenido en oxígeno, lo que explicaba la reducción en el contenido total de oxígeno del bioaceite.

Por otra parte, cabe destacar que el char producido al trabajar con materiales de tipo mineral o *red mud*, no presentó diferencias significativas en comparación con el char obtenido sin la presencia de catalizador. El PC del mismo se situó en un valor cercano a 30 MJ/kg. Este valor se sitúa próximo al de otros combustibles como el lignito o el coque (28-29 MJ/kg) por lo que mantuvo su potencial para ser utilizado en procesos externos de combustión o para proporcionar la energía requerida para el propio proceso. En cambio, al utilizar materiales como CaO o CaO.MgO, el contenido de oxígeno aumentó ligeramente, lo cual condujo a una leve disminución en el valor del PC hasta valores del orden de 26 MJ/kg. Dichos valores obtenidos, son de gran importancia para la consecución del proceso de integración energética llevado a cabo, el cual se explica en el apartado siguiente.

Atendiendo a la fracción gaseosa producida se pudo observar que, si bien se obtienen cambios en la composición debido al efecto catalítico de los catalizadores, el valor de su PC se mantuvo estable, situándose en el mismo rango de valores aproximadamente que para el proceso no catalítico.

5.1.2.2 Proceso integrado pirólisis catalítica-combustión/regeneración del transportador

El objetivo de esta etapa era conseguir la integración total entre las tres unidades principales explicadas en el apartado 5.1.2 y demostrar que el proceso se puede llevar a cabo de una manera autónoma.

Para llevar a cabo esta segunda etapa y afrontar dicho objetivo se llevaron a cabo diferentes ciclos de pirólisis-combustión. Para ello, se tomó como referencia los resultados obtenidos tras la simulación del proceso utilizando CaO y CaO.MgO como transportadores de calor, dos de los catalizadores que permitieron obtener un bioaceite de mejor calidad, mediante el simulador comercial Aspen Hysys. Dicha simulación se llevó a cabo modelizando las reacciones y compuestos implicados a partir de los resultados experimentales y análisis realizados a las muestras obtenidas en la planta piloto y fijando como condiciones iniciales la alimentación (5 ton/día de biomasa con un contenido de humedad del 30% en peso) y la temperatura a la cual el transportador de calor es realimentado al reactor de pirólisis (alrededor de 800°C) para asegurar la completa calcinación del CaCO₃. A partir de los resultados obtenidos se consiguió demostrar teóricamente la total integración entre las tres unidades mencionadas anteriormente (reactor de pirólisis, combustor y secadero) a través de la recirculación del transportador de calor y el aprovechamiento del calor generado en la combustión del gas no-condensable, convirtiéndose en un proceso totalmente autónomo.

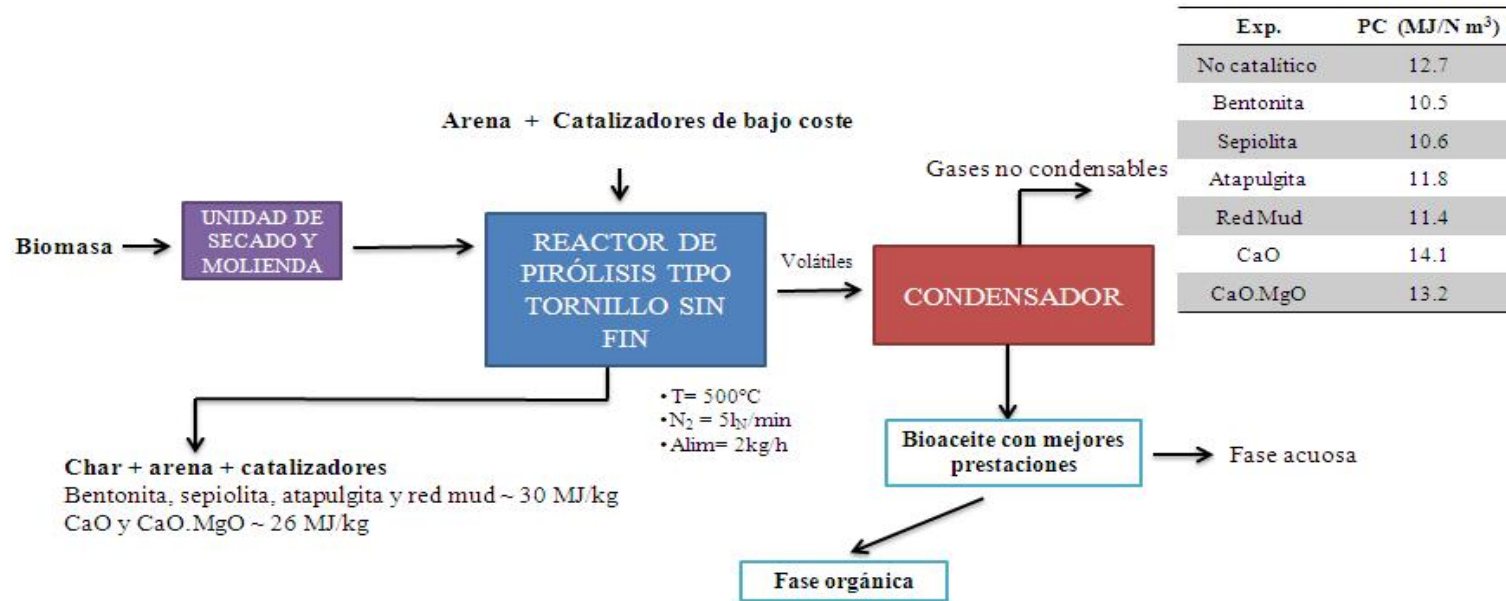
Ambos catalizadores, especialmente el CaO, demostraron que necesitan menor circulación entre el combustor y el reactor de pirólisis en relación a un proceso con arena como transportador de calor, por lo que la integración energética se ve favorecida. Por tanto, para demostrar el proceso de una manera experimental y a una escala representativa, se decidió trabajar con CaO como transportador de calor.

Primero, se realizó un estudio para analizar la influencia de la temperatura en el proceso (700, 750 y 800°C) y a modo de comparación, se realizaron los mismos experimentos utilizando solamente arena como transportador de calor. Dicho proceso de combustión se llevó a cabo en una planta equipada con un reactor de lecho fluidizado. La temperatura de combustión de 800°C resultó ser el valor óptimo desde un punto de vista medioambiental, no sólo manteniendo los valores de NOx por debajo de los límites establecidos por la legislación y unas emisiones de CO bajas, sino también contribuyendo a una disminución de los HAPs en la corriente gaseosa.

Una vez seleccionada la temperatura óptima se llevaron a cabo diferentes ciclos de pirólisis-combustión con el objetivo de analizar la influencia de dicho proceso en las propiedades finales del bioaceite y del catalizador. Desafortunadamente, la fracción orgánica del bioaceite obtenido sufrió una ligera disminución, así como algunas de sus propiedades como el pH, el contenido de oxígeno, y por tanto el PC, que también se vieron afectadas negativamente (ver Figura 39). Este hecho se pudo confirmar debido al aumento de los componentes ácidos y aldehídos encontrado en dicha fracción, lo que evidenciaba una desactivación del catalizador.

Un estudio de las propiedades del transportador de calor usado permitió concluir que, si bien no se puede descartar que se produzcan cambios en la composición del transportador de calor debido a la elutriación de las partículas de CaO con la corriente gaseosa o la desactivación del catalizador debida la deposición de materia inorgánica presente en forma de cenizas, el proceso de descarbonatación del CaCO₃ no se está produciendo de manera completa tras el proceso de regeneración, lo que podría explicar las diferencias encontradas en la mejora de las propiedades de dicha fracción orgánica con la operación cíclica. Por tanto, es necesario incorporar una entrada de catalizador fresco y una purga a la salida del regenerador con el objetivo de mantener las propiedades del bioaceite en los mismos niveles de calidad. Afortunadamente, el hecho de incorporar una purga y una entrada de catalizador al proceso solamente modifica ligeramente la electricidad neta producida por el proceso, decreciendo desde 1.57 MWe hasta 1.52 MWe por cada 1 Ton/h de catalizador nuevo alimentado.

Así, se pudo concluir que el proceso desarrollado durante esta investigación presentaba unas claras ventajas desde un punto de vista industrial, tales como la producción de un bioaceite con mejores prestaciones y una integración energética relativamente sencilla que permite generar electricidad para suplir las necesidades del proceso.



Exp.	PC (MJ/N m ³)
No catalítico	12.7
Bentonita	10.5
Sepiolita	10.6
Atapulgita	11.8
RedMud	11.4
CaO	14.1
CaO.MgO	13.2

Exp.	O (% en peso)	% desoxig.	PC (MJ/kg)	pH	Viscosidad (cP)	TAN (mg KOH/g)	Aromáticos (% área)	Ácidos (% área)	Fenoles (% área)
No catalítico	31.5	-	22.4	2.9	99 (255)	70	4.4	7.1	51
Bentonita	29.5	6.3	26.4	2.9	65 (150)	67	3.9	7.2	54
Sepiolita	30.3	3.8	25.1	3.4	77 (169)	50	3.7	7.7	53
Atapulgita	28.6	9.2	26.4	2.9	84 (162)	66	3.8	7.6	53
RedMud	29.6	6.0	26.8	3.2	77 (159)	54	5.7	6.5	55
CaO	24.3	23.2	30.2	4.3	123 (286)	34	8.2	4.5	50
CaO.MgO	25.4	19.4	29.6	4.6	139 (280)	33	7.0	3.9	50

Los valores entre paréntesis muestran la evolución de la viscosidad con el paso del tiempo simulando un tiempo de almacenamiento de un año

Figura 38. Resultados obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.

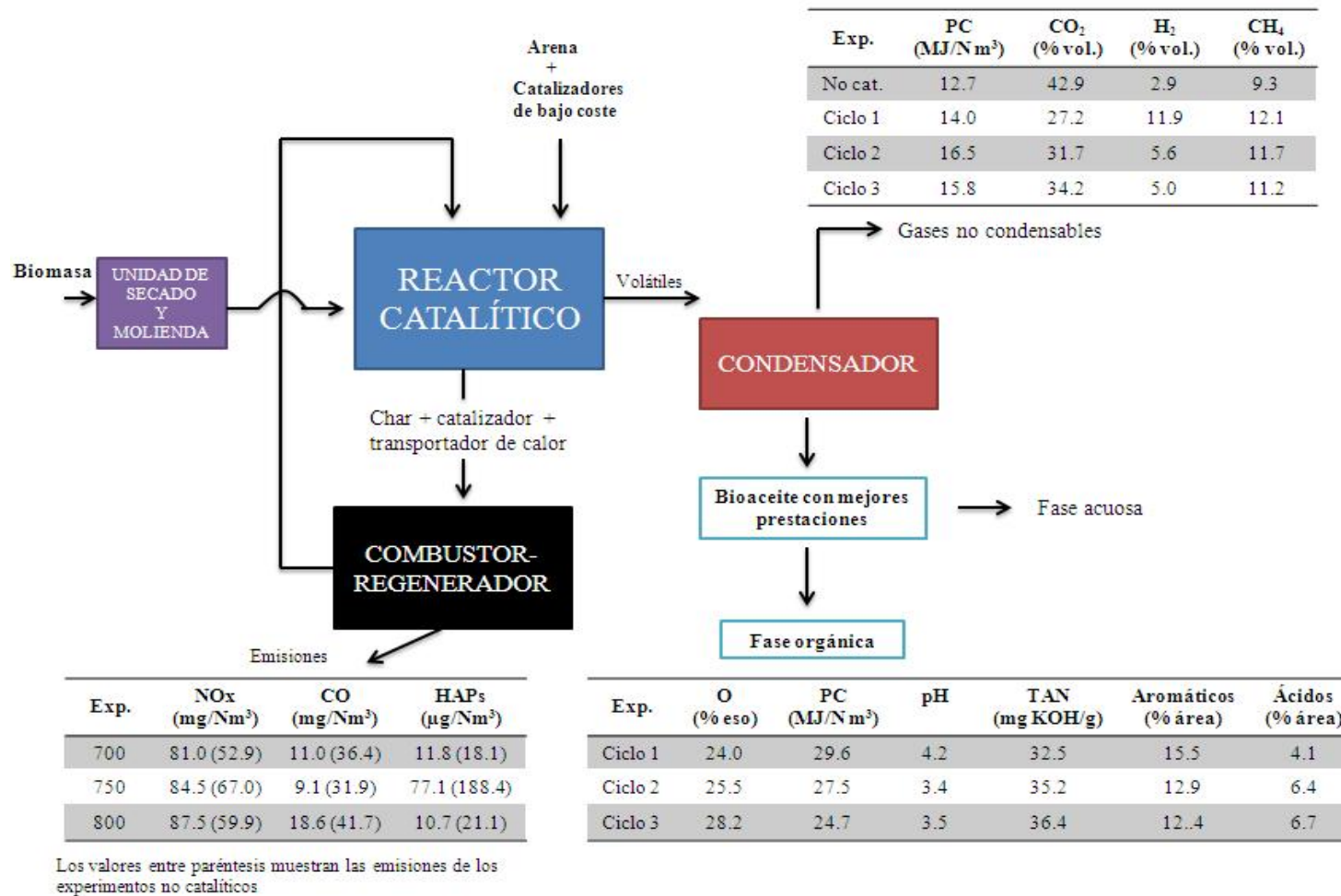


Figura 39. Resultados obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica/combustión con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente

5.2 Procesos de mejora *ex situ*

En este apartado de la investigación se ha estudiado la mejora del bioaceite obtenido tras el proceso de pirólisis catalítica mediante el proceso *ex situ* de craqueo catalítico de los vapores del mismo tras su vaporización. Dicho proceso, se ha estudiado como una segunda etapa del proceso de mejora de bioaceites hacia la producción de biocombustibles de segunda generación cuya aplicación directa tendría lugar directamente en una biorefinería. Así, el objetivo del trabajo fue estudiar el proceso evaluando el papel de diferentes catalizadores de manera que se consiguiera una mejora de las propiedades físico-químicas del bioaceite. Para afrontar dicho objetivo se llevaron a cabo diferentes estrategias, las cuales se pueden dividir en tres bloques. Un primer bloque donde se analizó el papel de diferentes especies metálicas incorporadas en zeolitas ácidas tipo ZSM-5. Un segundo bloque donde se llevó a cabo el estudio sobre la influencia de las propiedades ácidas y estructurales de las zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada en el proceso de desoxigenación y producción de aromáticos ligeros. Y un tercer bloque directamente relacionado con los anteriores, donde se evaluó el papel que desempeña la presencia de diferentes especies metálicas en las zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada.

La puesta a punto y desarrollo experimental de las diferentes estrategias se llevó a cabo en una instalación equipada con un reactor de lecho fijo bajo unas condiciones fijadas tras estudios previos. Es decir, fijando una temperatura de reacción de 450°C, una velocidad espacial de 5h⁻¹ y haciendo pasar un flujo de N₂ para garantizar la atmósfera inerte. La duración total de cada experimento se fijó en dos horas debido a las limitaciones de la instalación experimental causada por la formación de char en la parte superior del reactor. Como bioaceite de partida se utilizó la fase orgánica obtenida tras el proceso de pirólisis catalítica con CaO y CaO.MgO mostrado en el apartado anterior. De esta manera, si bien se trata de una instalación a escala de laboratorio, la materia prima se puede asemejar a la obtenida en un proceso de pirólisis de biomasa a nivel industrial.

Con el objetivo de valorar qué prestaciones de los catalizadores llevan a una mejora de las propiedades de los biocombustibles e identificar el papel de cada especie en el proceso, se realizó una caracterización de las propiedades de los productos obtenidos. Para ello, la fase orgánica del bioaceite resultante fue ampliamente caracterizada para conocer tanto su composición como sus propiedades características y de este modo valorar su uso potencial como combustible. Para ello se determinó su análisis elemental y su PC, así como diferentes propiedades para su análisis como combustible tales como su contenido de agua, su pH y TAN. Además, los principales componentes de dicha fracción se determinaron mediante un análisis

semi-cuantitativo utilizando la técnica de cromatografía de GC/MS. Por otra parte, la fracción gaseosa no condensable fue analizada mediante cromatografía de gases no solo para valorar su aportación energética al proceso, sino también para obtener información acerca de los diferentes compuestos que permitan deducir los mecanismos de reacción llevados a cabo para cada uno de los catalizadores.

5.2.1 Papel de diferentes especies metálicas soportadas en zeolitas ácidas tipo ZSM-5.

Los resultados más destacados de este primer bloque se presentan en forma de un artículo publicado en la revista internacional *Microporous and Mesoporous Materials*.

Artículo V:

Veses A, Puértolas B, Callén MS, García T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mat* 2015; 209: 189–196.

Esta investigación fue afrontada a partir de la selección de diferentes especies metálicas tales como cobre, magnesio, galio, estaño y níquel, de manera que formaran un grupo heterogéneo de especies de distinta naturaleza y relativamente abundantes y económicas. Dichas especies metálicas se incorporaron en diferentes zeolitas ZSM-5 mediante el proceso de impregnación húmeda fijando un 1% de carga nominal. En la Figura 40 se puede ver un esquema del proceso con los resultados más destacados. Así, el objetivo se centró en obtener un bioaceite con mejores propiedades en términos de menor contenido de oxígeno y mayor contenido de compuestos aromáticos, a la vez que se identificaba el papel de los diferentes puntos activos nuevos creados tras la incorporación de las diferentes especies metálicas.

Tras el análisis de la fracción orgánica obtenida para cada uno de los catalizadores se pudo observar que dicha fracción presentaba unas propiedades sustancialmente mejoradas en comparación con el líquido de partida, alcanzando de esta manera uno de los objetivos propuestos. Estas mejoras se reflejaron principalmente en un aumento del PC y una disminución del contenido de oxígeno y TAN. Además, se consiguieron mejoras sustanciales en las propiedades físicas, tal y como muestran los resultados obtenidos en cuanto a densidad y viscosidad del líquido, además de la disminución del contenido de agua del mismo. Cabe

señalar que, si bien se observó una reducción significativa de compuestos indeseados como ácidos, aldehídos, furanos y algunas de las cetonas y fenoles, como nota negativa no se consiguió mejorar el valor del pH. Atendiendo a la composición química de dicha fracción orgánica obtenida, se observó un mayor porcentaje de compuestos aromáticos en comparación con el bioaceite de partida, proporcionándole un mayor valor añadido.

A la hora de identificar que catalizadores llevaban a los resultados más satisfactorios, se pudo observar que la fracción aromática se vio maximizada al utilizar las zeolitas en las que se incorpora Ga, Ni y Sn. Sin embargo, la ruta para llevar a cabo dicho proceso de desoxigenación en favor de la formación de aromáticos tiene lugar por caminos diferentes, los cuales fueron identificados en la mayor parte de los casos tal y como se pretendía inicialmente. Por otra parte, al utilizar una zeolita con magnesio incorporado, si bien no se produjo una mayor formación de compuestos aromáticos, se obtuvo el mayor porcentaje de desoxigenación del bioaceite debido a la transformación de ciertos compuestos oxigenados en otros con menor contenido de oxígeno.

Por otro lado, si bien se consiguió una mejora sustancial en las propiedades del líquido y se identificó el papel positivo de ciertas especies metálicas en el proceso, no se mejoró en relación a otros catalizadores encontrados en la bibliografía [116]. Además, a partir de los mecanismos de reacción establecidos para cada una de las diferentes especies metálicas, se consiguió identificar a los HAPs como los principales precursores de formación de coque, principal causa de la pérdida de eficiencia de los catalizadores.

Por tanto, a la vista de los resultados, la investigación quedó abierta ante la necesidad de la búsqueda de otras rutas que permitan obtener un catalizador que potenciase las mejoras en el bioaceite y más estable y resistente ante la desactivación por la deposición de coque.

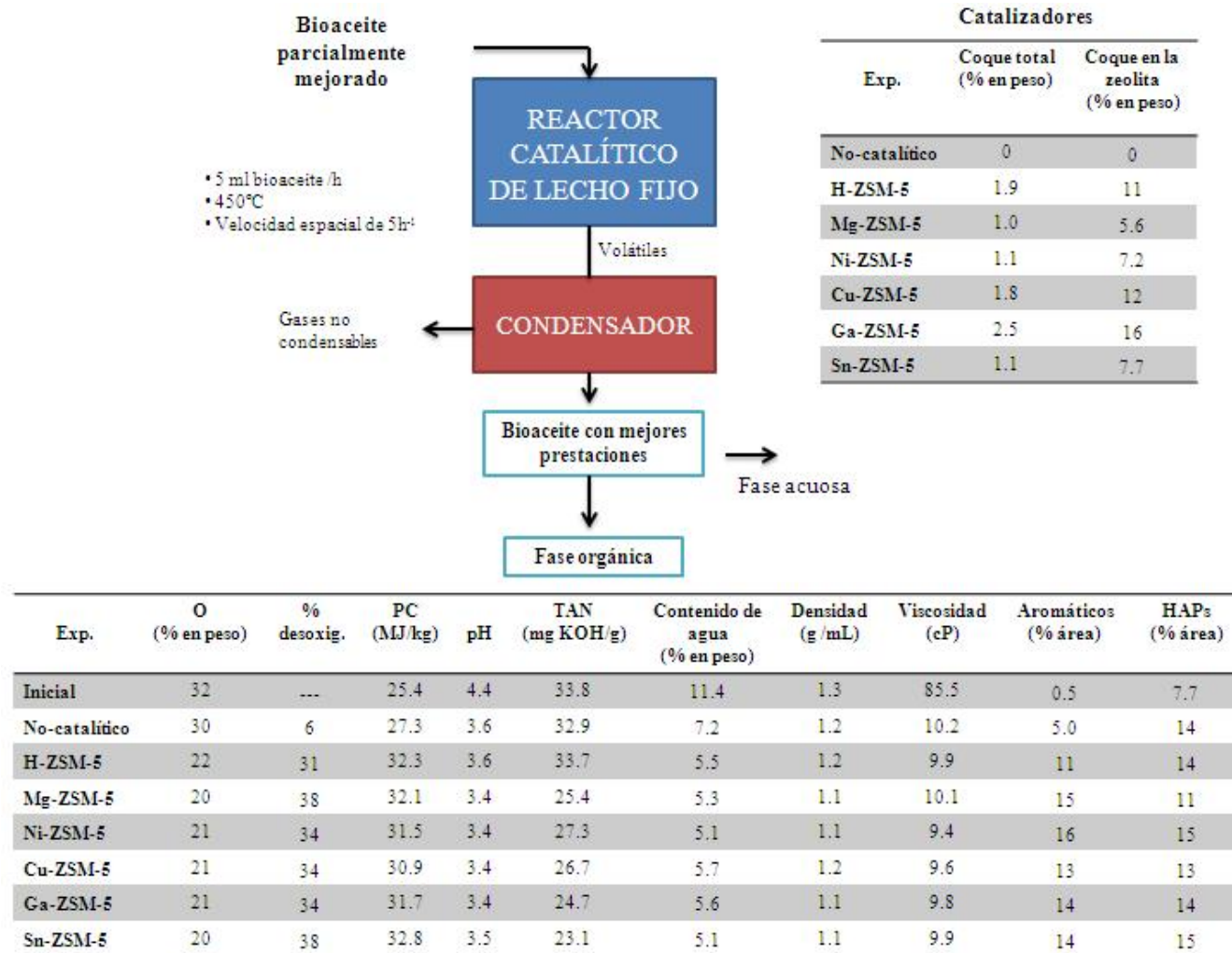


Figura 40. Resultados obtenidos tras el proceso de craqueo catalítico con zeolitas microporosas con diferentes cationes impregnados (1% en peso) en un reactor de lecho fijo para la mejora de los bioaceites obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.

5.2.2 Zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada. Interacción entre las propiedades ácidas y estructurales en el proceso de formación de aromáticos.

Los resultados obtenidos en este segundo bloque se presentan en forma de un artículo publicado en la revista internacional *ChemSusChem*:

Artículo VI:

Puértolas B, Veses A, Callén MS, García T, Mitchell S, Pérez-Ramírez J. Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics. *ChemSusChem* 2015, 8, 3283–3293.

Diferentes estudios anteriores en relación a este proceso habían mostrado que la introducción de una red de mesoporos secundaria, permitía aumentar la selectividad a hidrocarburos aromáticos respecto a la obtenida con zeolitas convencionales [116], incrementando así su valor potencial para la industria petroquímica. Sin embargo, si bien las propiedades catalíticas se pueden mejorar con un ajuste adecuado de las características ácidas y texturales, hasta la fecha se desconocía su papel en la transformación de los bioaceites procedentes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica, objetivo principal de este trabajo. De este modo, a través de esta investigación, se esperaba encontrar los parámetros que guiaban el proceso, así como obtener un biocombustible de mejor calidad en términos de un mayor contenido de compuestos aromáticos ligeros y una disminución en el contenido de oxígeno.

Para afrontar dicho objetivo, se sintetizaron zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada, mediante diferentes tratamientos a partir de 3 zeolitas comerciales con distinta relación Si/Al (15, 25 y 40). Por una parte, a partir de un tratamiento alcalino con NaOH (AT) y por otra, mediante un tratamiento secuencial que combinaba un tratamiento alcalino con NaOH, seguido de uno ácido con HCl (AW). Dichos tratamientos realizados llevaron a la producción exitosa de 6 zeolitas con diferentes niveles de desarrollo de mesoporosidad y diferentes grados de acidez, las cuales fueron ampliamente caracterizadas mediante diferentes técnicas analíticas. Asimismo, a modo de comparación, se utilizaron diferentes zeolitas comerciales de relación Si/Al 15, 25, 40 y 140.

Los resultados obtenidos en cuanto a la calidad de la fracción orgánica obtenida fueron de gran relevancia. Por una parte, se consiguió reducir el contenido de oxígeno llegando a alcanzar tasas de reducción de hasta un 42% respecto al bioaceite de partida. Estos resultados

condujeron a un consecuente aumento del PC llegando a obtenerse valores de hasta 35.3 MJ/kg, valores cercanos a los obtenidos con otros combustibles comerciales convencionales.

Por otra parte y en línea con la literatura, la utilización de zeolitas con porosidad jerarquizada condujo a un aumento sustancial en la producción de compuestos aromáticos. El mayor aumento de estos compuestos se produjo en concreto con zeolitas de ratio intermedio 25 y 40 (Z-25-AT2, Z40-AT2, Z40-AT2-AW). Con estas zeolitas, se llegaron a alcanzar aumentos de aproximadamente un 50% en comparación con sus análogas comerciales, valores máximos encontrados hasta la fecha en la literatura utilizando como alimentación un bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica.

Estos resultados sugirieron en un primer momento que el aumento de la fracción aromática estaba directamente asociado con un aumento de la superficie externa y con la acidez *Brønsted* de las zeolitas siguiendo la línea de la literatura. Sin embargo, un estudio en profundidad permitió concluir que no se trataba de los parámetros que guiaban dicho proceso tal y como se puede observar en la Figuras 41 y 42, donde se representa la relación entre la cantidad de aromáticos presentes en el bioaceite y la superficie externa de las zeolitas y la relación entre la cantidad de aromáticos presentes en el bioaceite y la acidez *Brønsted* de las zeolitas, respectivamente.

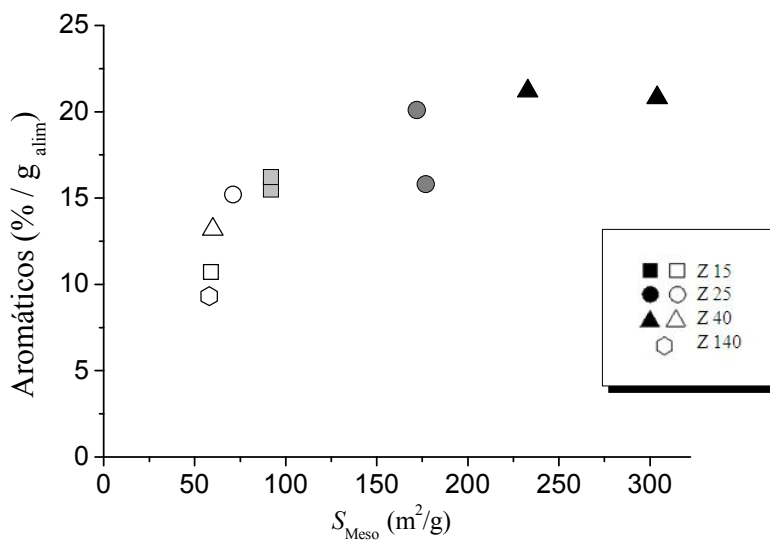


Figura 41. Representación de la producción de aromáticos en función de la superficie externa de las zeolitas.

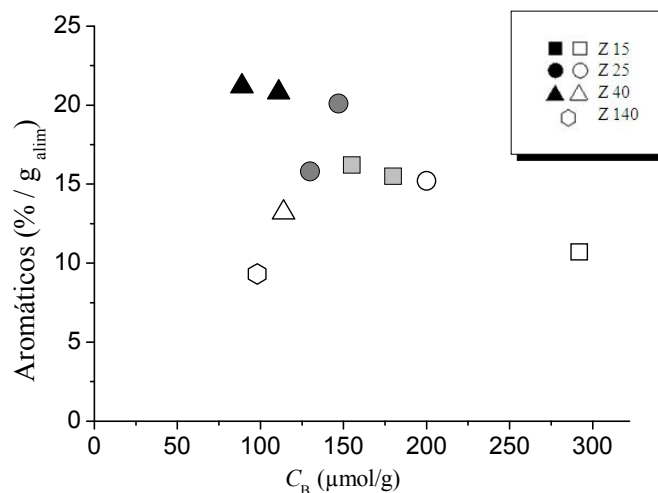


Figura 42. Representación de la producción de aromáticos en función de los centros ácidos de *Brønsted* totales.

El hecho de que el bioaceite de partida contenga moléculas de gran tamaño hizo pensar que todos los centros ácidos de *Brønsted* (c_B) de los catalizadores no eran accesibles para todas ellas. De este modo, representando la cantidad de compuestos aromáticos formados en función de la cantidad de c_B en la superficie accesible mesoporosa, se pudo observar una dependencia lineal (ver Figura 43). Por tanto, se pudo concluir que la acidez *Brønsted* en la superficie externa y/o en las paredes de los mesoporos es el parámetro que controlaba la producción de compuestos aromáticos en zeolitas ácidas de porosidad jerarquizada, cumpliendo de esta manera con el objetivo propuesto.

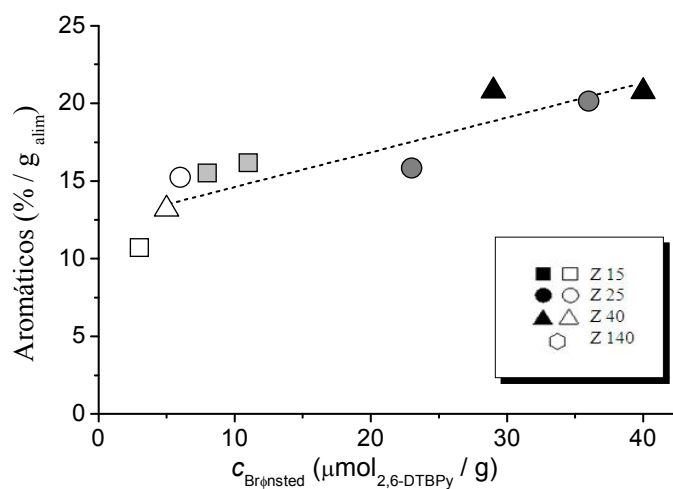


Figura 43. Representación de la producción de aromáticos en función de los centros ácidos de *Brønsted* accesibles en la superficie mesoporosa.

Otro de los objetivos que se planteaba en dicho trabajo era la evaluación de la actividad del catalizador tras la realización de diferentes ciclos de craqueo catalítico-regeneración debido a la deposición de coque. Para ello, se llevaron a cabo un total de 4 ciclos consecutivos que comprendían el proceso de craqueo catalítico llevado a cabo hasta ahora y el proceso de regeneración mediante el tratamiento a alta temperatura (600°C) con aire. Los resultados mostraron que, tras una disminución progresiva de la producción de compuestos aromáticos, a partir del tercer ciclo la tendencia que dicha producción de aromáticos marcaba permanecía constante. Este hecho se pudo asociar directamente con la disminución de parte de la acidez *Brønsted* accesible en la superficie mesoporosa durante esos primeros ciclos (ver Figura 45), ya que las propiedades estructurales de las zeolitas no se veían modificadas en gran medida. De tal manera, se pudo confirmar que dicho parámetro es el que guía el proceso de formación de aromáticos en el proceso de craqueo catalítico del bioaceite.

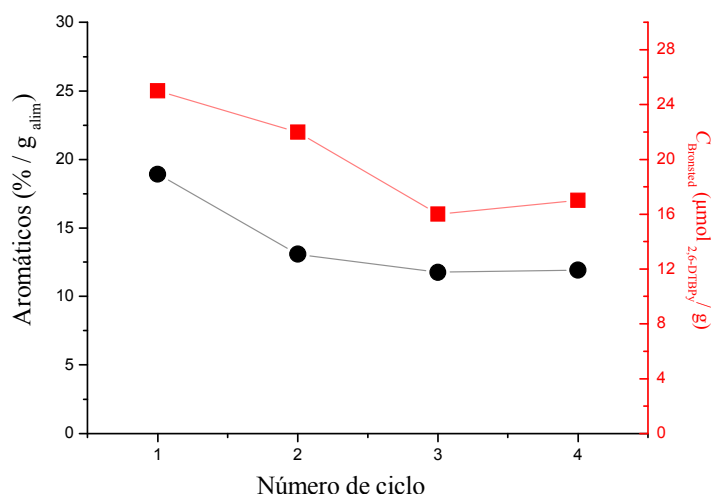


Figura 44. Representación de la evolución de la formación de aromáticos y los centros ácidos de *Brønsted* accesibles en la superficie mesoporosa después de 4 ciclos consecutivos de craqueo-regeneración del catalizador.

A partir de estos resultados, los cuales quedan reflejados en la Figura 45, se puede concluir que el proceso desarrollado durante esta investigación ha cumplido los objetivos propuestos presentando unas claras ventajas desde un punto de vista industrial obteniendo un bioaceite con mejores prestaciones. Además, se ha conseguido identificar el parámetro principal de las zeolitas con porosidad jerarquizada que guían el proceso de formación de aromáticos (la acidez *Brønsted* en la superficie externa y/o en las paredes de los mesoporos) y de este modo, se han conseguido fijar las bases hacia el diseño de futuros catalizadores que sean capaces de potenciar las mejoras en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite.

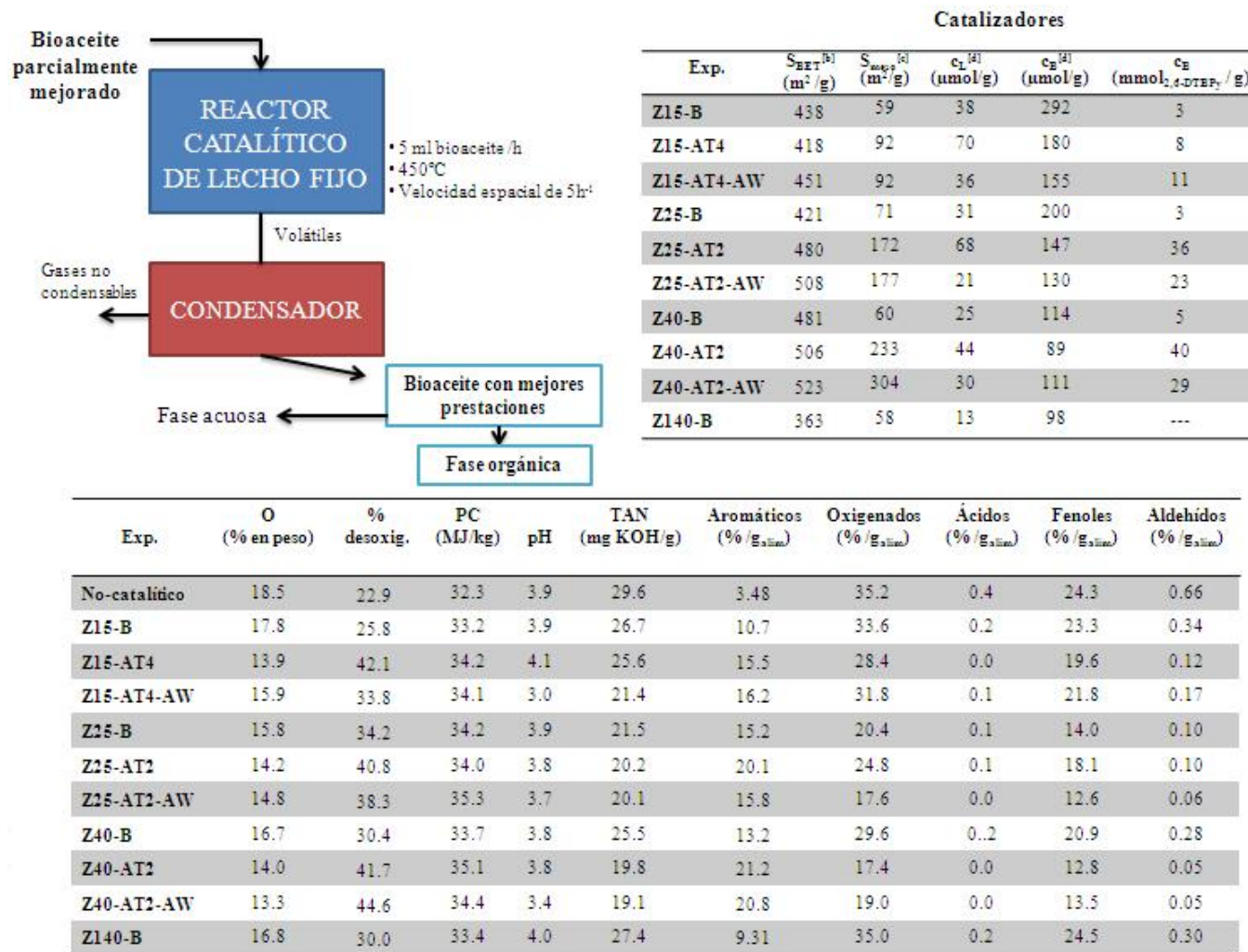


Figura 45. Resultados obtenidos tras el proceso de craqueo catalítico con zeolitas jerárquicas en un reactor de lecho fijo para la mejora de los bioaceites obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente

5.3.3 Papel de diferentes especies metálicas soportadas en zeolitas tipo ZSM-5 con porosidad jerarquizada.

En este apartado se presenta un resumen con los resultados más relevantes obtenidos tras el estudio experimental asociado al tercer bloque. Dichos resultados se presentan en forma de un artículo publicado en la revista internacional *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*:

Artículo VII:

Veses A, Puértolas B, López JM, Solsona B, Callén MS, García T. Promoting the deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *ACS Sustainable Chem. Eng* 2016; 4: 1653–1660.

Para llevar a cabo este estudio, se sintetizaron en el laboratorio zeolitas ZSM-5 con porosidad jerarquizada a partir de una zeolita ZSM-5 comercial y se incorporaron diferentes especies metálicas en las mismas. Dicho estudio, llevaba como objetivo estudiar conjuntamente el efecto de la creación de mesoporos en la calidad del producto final y el efecto de las nuevas especies activas creadas tras la incorporación de diferentes especies metálicas. En base al estudio llevado a cabo anteriormente con zeolitas microporosas resumido en la sección 5.3.1, se seleccionaron 4 metales, tales como Cu, Mg, Sn y Ni, como candidatos potenciales para llevar a cabo el proceso de mejora de los bioaceites con éxito.

Para este estudio, se utilizó una zeolita con ratio Si/Al = 40. La creación de mesoporos en el sólido se consiguió aplicando un tratamiento alcalino (NaOH 0.2M) para disolver parte del silicio y extraerlo de la estructura dando lugar a la formación de mesoporosidad, seguido de un tratamiento ácido (HCl 0.1M) para eliminar el aluminio extraído de la estructura y recuperar el ratio Si/Al. Finalmente, se realizó un proceso de intercambio con NH_4NO_3 y posterior calcinación del sólido resultante para devolver el sólido a su forma ácida. La incorporación de los diferentes cationes se llevó a cabo mediante el tratamiento de impregnación húmeda a partir de su nitrato correspondiente para conseguir un 1% de carga nominal.

Con el fin de identificar en el sólido la manera en que dichas especies catiónicas estaban presentes tras el proceso de impregnación húmeda, a las técnicas de caracterización utilizadas hasta el momento se incorporó la microscopía electrónica de transmisión. La combinación de todas estas técnicas de forma conjunta permitió relacionar los mecanismos de reacción con la forma en la que las distintas especies activas están dispuestas en el catalizador. Como era de

esperar el proceso de síntesis no sólo condujo a disposiciones diferentes para cada uno de las especies metálicas modificando de esta manera las propiedades estructurales sino que también indujo cambios en las propiedades ácidas de los catalizadores.

Una vez caracterizados los catalizadores se llevó a cabo el proceso de mejora del bioaceite cuyos resultados más destacables quedan reflejados en la Figura 46. Cabe destacar que para todos los casos, las propiedades de la fase orgánica obtenida fueron mejoradas en comparación con el líquido de partida y por tanto se pudo cumplir uno de los objetivos propuestos. Estas mejoras se reflejaron principalmente en un aumento del poder calorífico, obteniendo valores de hasta 32 MJ/kg, y una disminución del contenido de oxígeno y TAN. También, se mejoraron otras propiedades físicas, tal y como muestran los resultados obtenidos en cuanto a menor densidad y viscosidad del líquido, además de una destacable disminución del contenido de agua del mismo, por lo que el producto obtenido presentaba unas mejoras sustanciales. Como nota negativa, no se consiguió mejorar el valor del pH. Sin embargo, es conveniente comentar que de una manera general no se observaron diferencias remarcables al comparar las propiedades del bioaceite obtenido a partir de las zeolitas bifuncionales de porosidad jerarquizada con aquellas obtenidas para la zeolita ácida jerárquica. Si que se pudo observar que de forma significativa se consiguió una mayor tasa de desoxigenación para todas las zeolitas jerárquicas bifuncionales excepto aquella con Sn incorporado.

Asimismo, atendiendo a la composición química del bioaceite se observó una reducción significativa de compuestos como aldehídos y fenoles, y por otra parte, un aumento remarcable de compuestos aromáticos, incrementando de esta manera el valor del bioaceite. Como era de esperar, la composición del bioaceite ofrecía cambios significativos entre todos los catalizadores. Dichos cambios y su relación con las características de los catalizadores permitieron identificar los mecanismos que tenían lugar para la desoxigenación del bioaceite inicial. Es destacable, que la máxima producción de compuestos aromáticos se alcanzó con la zeolita ácida con porosidad jerarquizada, lo que se pudo relacionar con la disminución de la concentración de sitios *Brønsted* que se producía tras el proceso de incorporación de las diferentes especies metálicas en los catalizadores bifuncionales. Afortunadamente, si bien la producción de compuestos aromáticos resultó menor para las zeolitas con metales incorporados, la tasa de desoxigenación alcanzada fue sensiblemente mayor. Por tanto el proceso de desoxigenación que tiene lugar al utilizar zeolitas con especies metálicas incorporadas se relacionó con la formación de nuevos compuestos oxigenados con menor contenido de oxígeno, en lugar de con la formación de compuestos aromáticos. Concretamente, la incorporación de Mg y Cu en los catalizadores permitió obtener los bioaceites con menor contenido de oxígeno, alcanzando tasas de desoxigenación de 42.6 y 40.2 % respectivamente. Concretamente, se pudo concluir que, de la misma manera que ocurría para las zeolitas microporosas impregnadas con

Mg en el trabajo anteriormente expuesto, debido al menor contenido de ácidos en el bioaceite y la mayor producción de CO₂ encontrada, la presencia de Mg en las posiciones externas podría actuar como ácidos de *Lewis* para llevar a cabo diferentes reacciones de desoxigenación como las de cetonización de ácidos con aldehídos. Desafortunadamente, debido a la baja cantidad de ácidos de *Brønsted* presentes en este catalizador, la formación de compuestos aromáticos a partir de la descarboxilación de las cetonas no se vio favorecida. En cualquier caso, se pudo afirmar que el proceso de desoxigenación a través de este tipo de catalizadores bifuncionales tiene lugar principalmente a través de reacciones de descarboxilación o decarbonilación, en lugar de reacciones de deshidratación.

A la vista de los resultados, se puede concluir que el proceso desarrollado durante esta investigación ha cumplido los objetivos propuestos permitiendo obtener un bioaceite con mejores prestaciones así como identificar el papel de diferentes especies en el proceso. Sin embargo, conviene mencionar que todavía es necesario llevar a cabo la optimización del diseño de futuros catalizadores que sean capaces de potenciar las mejoras en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite, donde la concentración de cada especie metálica en los mismos puede jugar un papel fundamental.

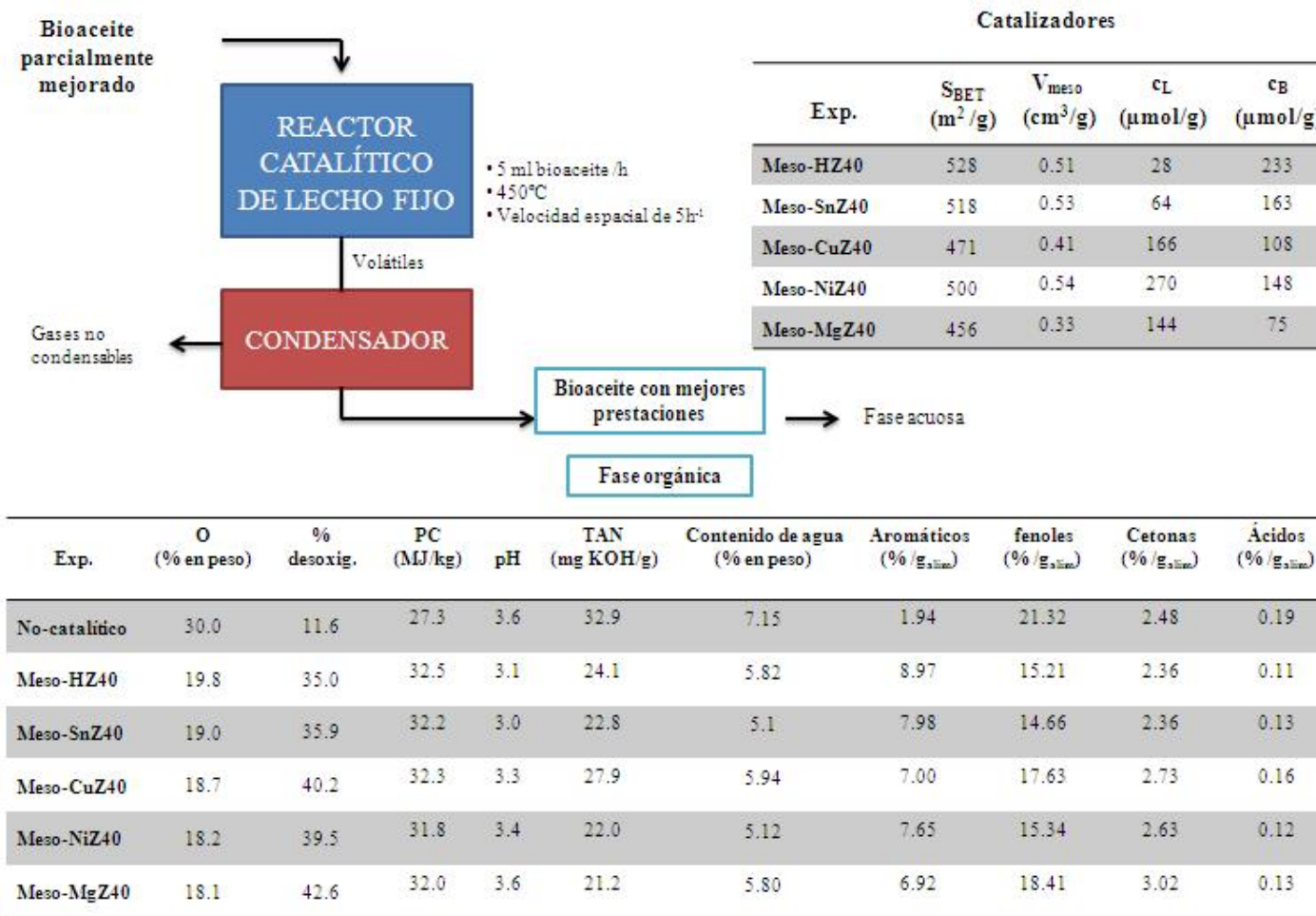


Figura 46. Resultados obtenidos tras el proceso de craqueo catalítico con zeolitas jerárquicas con diferentes cationes impregnados (1% en peso) en un reactor de lecho fijo para la mejora de los bioaceites obtenidos tras el proceso de pirólisis catalítica con transportadores de calor con propiedades catalíticas en un reactor de tipo tornillo sin fin operando continuamente.

6. Conclusiones

A partir de las investigaciones llevadas a cabo durante la realización de esta Tesis Doctoral se puede concluir que las diferentes tecnologías planteadas para la mejora del bioaceite procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica han permitido obtener un biocombustible líquido de mejor calidad. Dichos biocombustibles presentan generalmente menor acidez, menor contenido de oxígeno, mayor contenido en compuestos aromáticos ligeros y mayor estabilidad a lo largo del tiempo.

Así, los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral confirman el gran potencial tanto del proceso de copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso como del proceso integrado de pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste para la obtención de bioaceites que puedan ser considerados como vectores energéticos de carácter renovable. Asimismo, se ha podido demostrar el potencial que presenta el proceso de craqueo catalítico de los vapores de los bioaceites a través de catalizadores zeolíticos para la obtención de líquidos que puedan llegar a ser utilizados como biocombustibles líquidos de segunda generación. Además de esta conclusión general, se destacan a continuación las conclusiones específicas de las principales áreas que han sido objeto de estudio en los trabajos desarrollados.

Copirólisis de biomasa y neumáticos fuera de uso

El proceso de copirólisis de biomasa lignocelulósica y NFU presenta unas claras ventajas en relación al proceso convencional de pirólisis de biomasa. A partir de dicho proceso, se ha producido una mejora en la calidad de la fracción líquida así como un aumento del poder calorífico de la fracción gaseosa que permite más fácilmente la integración energética del proceso con vistas a su aplicación industrial. Por otra parte, desde un punto de vista medioambiental, se ha logrado reducir los efectos adversos producidos por la disposición de residuos como los NFU en vertederos. Y más concretamente:

- La temperatura de 500°C se puede considerar como la óptima para llevar a cabo el proceso de copirólisis, asegurando de esta manera la posible interacción entre los radicales desprendidos de ambas materias durante su desvolatilización.
- En las condiciones experimentales estudiadas y siempre con proporciones en neumático inferiores al 20%, la fracción líquida producida se presenta como una única fase con propiedades físico-químicas significativamente mejoradas.

- La utilización de un reactor de tipo tornillo sin fin con alimentación continua favorece la interacción entre los radicales liberados de ambas materias primas, produciendo efectos sinérgicos favorables en algunas propiedades como el TAN, la viscosidad y el PC. Además, la incorporación de pequeñas cantidades de NFU en la alimentación permite obtener un líquido con mayor contenido de compuestos aromáticos ligeros y disminuir notablemente la fracción de compuestos oxigenados mejorando la estabilidad de la fracción líquida.
- El sólido carbonoso obtenido posee una alta reactividad y un alto PCI (30 MJ/kg aproximadamente) convirtiéndolo en un material potencial para su aplicación en procesos de combustión así como para su comercialización como precursor para la obtención de carbón activado.

Pirólisis catalítica con transportadores de calor de bajo coste

El proceso desarrollado durante esta investigación permite obtener un bioaceite con mejores prestaciones y una integración energética relativamente sencilla que permite generar electricidad neta una vez cubiertas las necesidades del proceso. Más concretamente:

- La temperatura juega un papel muy importante en el proceso de pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica, siendo 450°C la óptima para llevar a cabo el proceso. A dicha temperatura, es posible evitar la aparición de reacciones secundarias que favorezcan la formación de compuestos orgánicos pesados.
- Grandes aportes de catalizador (ratios de catalizador a biomasa de 3:1 y 1:1 en peso) no resultan apropiados para maximizar la fracción líquida debido a la aparición de reacciones secundarias que conllevan la formación de alquitranes.
- Los materiales de tipo mineral así como el *red mud* resultan apropiados para obtener un bioaceite con mejores propiedades físicas (viscosidad y densidad) y más estable a lo largo del tiempo. Por otra parte, los materiales de tipo calcáreo permiten obtener un bioaceite con los valores máximos de PCI, las mayores tasas de reducción de oxígeno y las mejores propiedades en términos de reducción de acidez.
- El char obtenido al trabajar con materiales de tipo mineral o *red mud* presenta valores de PCI cercanos a 30 MJ/kg y por tanto, mantiene su potencial para su utilización en procesos externos de combustión o para proporcionar la energía requerida para el propio proceso. Sin embargo, integrar materiales como CaO o CaO.MgO en el proceso, conlleva una penalización energética en la cantidad neta de electricidad producida, debido a que el char producido presenta valores de PCI del orden de 26 MJ/kg.

- Trabajar con MgO.CaO y especialmente con CaO favorece la integración energética del proceso, necesitando una menor circulación de sólidos entre el combustor y el reactor de pirólisis en relación a un proceso con arena como transportador de calor.
- La temperatura de 800°C resulta ser el valor óptimo desde un punto de vista medioambiental para llevar a cabo el proceso de combustión del char, no sólo manteniendo los valores de NO_x por debajo de los límites establecidos por la legislación y unas emisiones de CO bajas, sino también contribuyendo a una disminución de los HAPs en la corriente gaseosa.
- La consecución de varios ciclos de pirólisis-combustión con CaO como catalizador, provoca una desactivación en el catalizador indicando que el proceso de descarbonatación del CaCO₃ no se está produciendo de manera completa tras el proceso de regeneración. Este hecho provoca una disminución de la fracción orgánica obtenida e induce cambios negativos en las propiedades de la misma. Debido a ello, es indispensable incorporar una entrada de catalizador fresco y una purga a la salida del regenerador. Afortunadamente, esta entrada de catalizador al proceso solamente modifica ligeramente la electricidad neta producida por el proceso.

Craqueo catalítico de los vapores del bioaceite a través de zeolitas ZSM-5

Tras el análisis de la fracción orgánica obtenida para cada uno de los catalizadores se puede afirmar que dicha fracción presenta unas propiedades sustancialmente mejoradas en comparación con el líquido de partida. Estas mejoras se reflejan principalmente en un aumento del PCI, una disminución del contenido de oxígeno y TAN y mejoras sustanciales en propiedades físicas, tales como la densidad y viscosidad. Cabe señalar que, si bien es destacable la reducción significativa de compuestos indeseados como ácidos, aldehídos, furanos y algunas de las cetonas y fenoles, como nota negativa el pH se mantiene en valores bajos. En cambio, el aumento significativo de los compuestos aromáticos ligeros en comparación con el bioaceite de partida, le proporcionan un destacable valor añadido. Más concretamente:

- La incorporación de Ga, Ni o Sn a zeolitas ZSM-5 microporosas permite aumentar la fracción aromática de la fase orgánica obtenida. Por otra parte, al utilizar una zeolita microporosa con Mg incorporado, si bien no conlleva una mayor formación de compuestos aromáticos, permite obtener un bioaceite más desoxigenado.
- Los HAPs se identifican como los principales precursores de formación de coque, disminuyendo de este modo la eficiencia del catalizador.

- La acidez *Brønsted* en la superficie externa y/o en las paredes de los mesoporos es el parámetro que controla la producción de compuestos aromáticos en el proceso de craqueo catalítico de los vapores del bioaceite a través de zeolitas ácidas de porosidad jerarquizada.
- Utilizar zeolitas jerárquicas de ratio intermedio 25 y 40 permite alcanzar tasas de reducción de oxígeno de hasta un 45 % respecto al bioaceite de partida y conduce a un aumento sustancial en la producción de compuestos aromáticos ligeros, llegando a alcanzar incrementos de aproximadamente un 50% en comparación con sus análogas comerciales.
- La disminución de parte de la acidez *Brønsted* accesible en la superficie mesoporosa durante los primeros ciclos de regeneración del catalizador implican una disminución progresiva en la producción de compuestos aromáticos, permaneciendo estable a partir del tercero.
- Trabajar con zeolitas jerárquicas bifuncionales impregnadas con Ni, Cu o Mg permite reducir significativamente el contenido de oxígeno (4.5, 5.2 y 7.6 respectivamente) en comparación con la zeolita ácida jerárquica homóloga.

7. Bibliografía

- [1] IEA International Energy Agency. Key world energy statistics. 2014. Available at: <http://www.iea.org> .
- [2] Goyal HB, Seal D, Saxena RC. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008; 12: 504–517.
- [3] IEA (2015), Energy Statistics of OECD Countries 2015, OECD/IEA, http://dx.doi.org/10.1787/energy_stats_oecd-2015-en.
- [4] 2009/28/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009.
- [5] Soltes J, Milne TA. Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing and Upgrading ACS Symposium Series No. 376, American Chemical Society, Washington DC, 1988, p. 8.
- [6] Wyman CE, Dale BE, Elander RT, Holtzapple M, Ladisch MR, Lee YY. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresour. Technol.* 2005; 96: 1959–1966.
- [7] Finney S, Garret DE. The Flash Pyrolysis of Solid Wastes. *Energy Sources* 1974; 1(3): 295-314.
- [8] Garrett DE, Mallan GM. Pyrolysis process for solid wastes. US Patent 4,153, 514. 1979.
- [9] Radlein D, Quignard A. A short historical review of fast pyrolysis of biomass. *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, Institut Français du Pétrole 2013; 68 (4):765-783.
- [10] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007; 86: 1781–1788.
- [11] Sharma A, Pareek V, Zhang D. Biomass pyrolysis – A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Energy Reviews* 2015; 50: 1081–1096.
- [12] Fitz HC, DeBellevue EB, Costanza R, Boumans R, Maxwell T, Wainger L, et al. Development of a general ecosystem model for a range of scales and ecosystems. *Ecol Modell* 1996; 88: 263–95.

- [13] Puy N, Murillo R, Navarro MV, Lopez JM, Rieradevall J, Fowler G, Aranguren I, Garcia T, Bartroli J, Mastral AM. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Manag* 2011; 31: 1339–49.
- [14] Demirbas A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management* 2009; 50 (11): 2782–2801.
- [15] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 2006; 20(3): 848–889.
- [16] Bridgwater AV, Toft AJ, Brammer JG. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2002; 6: 181–248.
- [17] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 2012; 38: 68-94.
- [18] Bridgwater AV. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999; 51 (1-2): 3–22.
- [19] Navarro MV, Murillo R, Mastral AM, Puy N, Bartroli J. Application of the distributed activation energy model to Biomass and Biomass constituents devolatilization. *AIChE Journal* 2009; 55: 2700–2715.
- [20] Becidan M, Várhegyi G, Hustad JE, Skreiber Ø. Thermal Decomposition of Biomass Wastes. A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem Res.* 2007; 46: 2428–2437.
- [21] Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 2015; 53: 41–79.
- [22] Chen Z, Hu M, Zhu X, Guo D, Liu S, Hu Z, Xiao B, Wang J, Laghari M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis *Bioresource Technology* 2015; 192: 441–450.
- [23] Saldarriaga JF, Aguado R, Pablos A, Amutio M, Olazar M, Bilbao J. Fuel characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA) *Fuel* 2015; 140: 744–751.

- [24] Carrier M, Loppinet-Serani A, Denux D, Lasnier JM, Ham-Pichavant F, Cansell F, Aymonier C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35: 298–307.
- [25] Butler E, Devlin G, Meier D, McDonnell. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. K et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15: 4171–4186.
- [26] Kan T, Strezov V, Evans TJ. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 57: 1126–1140.
- [27] Bridgwater AV, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 1999; 30(12): 1479–1493.
- [28] Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2000; 4(1): 1–73.
- [29] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* 2004; 18(2): 590–598.
- [30] Brown RC. (2007). *Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading*.
- [31] Bioenergy, I. (2011). "Task 34 - Pyrolysis." from http://www.pyne.co.uk/?_id=69
- [32] E. Gansekoele and R. Venderbosch (2011). BTG-BTL's pyrolysis technology. Enschede, BTG Bioliquids BV.
- [33] Ingram I, Mohan D, Bricka M, Steele P, Strobel D, Mitchell B, et al. Pyrolysis of Wood and bark in an Auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy* 2008; 22(1): 614–625.
- [34] Brown JN, Brown RC. Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology. *Bioresour Technol* 2012; 103: 405–14.
- [35] Liaw SS, Wang Z, Ndegwa P, Frear C, Ha S, Li C-Z, Garcia-Perez M. Effect of pyrolysis temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas Fir wood. *J Anal Appl Pyrol* 2012; 93: 52–62.

- [36] Ingram I, Mohan D, Bricka M, Steele P, Strobel D, Mitchell B, et al. Pyrolysis of Wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy* 2008;614–25.
- [37] Liaw SS, Zhou S, Wu H, García-Pérez M. Effect of pretreatment temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of Douglas fir Wood. *Fuel* 2013; 103: 672–682.
- [38] Tripathi M, Sahu JN, Ganesan P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55 (2016) 467–481.
- [39] Demirbas A. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. *J Anal Appl Pyrol* 2004; 72: 215–9.
- [40] Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 2014; 99: 19–33.
- [41] Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman CU. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresour Technol* 2014; 160: 191–202.
- [42] Strezov V, Evans TJ, Hayman C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresour Technol* 2008; 99: 8394–9.
- [43] Laird DA. The Charcoal Vision: A Win–Win–Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestering Carbon, while Improving Soil and Water Quality. *Agron. J* 2008; 100:178–181.
- [44] Qu TT, Guo WJ, Shen LH, Xiao J, Zhao K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Ind Eng Chem Res* 2011; 50: 10424–3.
- [45] Uddin MN, Daud WMAW, Abbas HF. Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review. *RSC Adv* 2014; 4: 10467–90.

- [46] Liu Q, Wang SR, Zheng Y, Luo ZY, Cen KF. Mechanism study of wood ligninpyrolysis by using TG-FTIR analysis. *J Anal Appl Pyrol* 2008; 82: 170–7.
- [47] Hossain K, Davies PA. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines –Areview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013; 21: 165–189.
- [48] Oasmaa A, Czernik S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilsState of the Art for the End Users. *Energy Fuels*, 1999; 13 (4): 914–92.
- [49] Oasmaa A, Van de Beld B, Saari P, Elliott DC, Solantausta Y. Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels* 2015; 29: 2471–2484.
- [50] Meier D, Van de Beld B, Bridgwater AV, Elliott DC, Oasmaa A, Preto F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20 (2013) 619–641.
- [51] Elliott DC. Analysis and upgrading of biomass liquefaction products, Final report; IEA Co-operative project D1 Biomass Liquefaction Test Facility Project. Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, 1983; Vol. 4.
- [52] Oasmaa A, Leppämäki E, Koponen P, Levander J, Tapola E. Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids: Application of standard fuel oil analyses; VTT Publications 306; VTT: Espoo, Finland, 1997; 46 pp + app. 30 pp. (ISBN 951-38-5051-X). Available via the Internet at: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/1997/P306.pdf>.
- [53] Oasmaa A, Peacocke CA. Guide to Physical Property Characterisation of Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquids;VTT Publications 450; VTT Energy: Espoo, Finland, 2001; 65 pp + app. 34 pp (ISBN 951-38-5878-2, 951-38-6365-4). Available via the Internet at: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2001/P450.pdf> 9.
- [54] Oasmaa A, Peacocke C. A Guide to Physical Property Characterisation of Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquids. A Guide;VTT Publications 731; VTT: Espoo, Finland, 2010; 79 pp + app. 46 pp. (ISBN 978-951-38-7384-4). Available via the Internet at: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2010/P731.pdf>. F .

- [55] Roy C, Lu X, Pakdel H. Process for the production of phenolic-rich pyrolysis oils for use in making phenol-formaldehyde resole resins. US, Pyrovac Technologies Inc. 6143856.
- [56] Letho J, Oasmaa A, Solantausta Y, Kytö M, Chiaramonti D. Review of fuel oil quality and combustion fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy* 2014; 116: 178-190.
- [57] Underwood G, Graham RG. Method of using fast pyrolysis bio-oils as liquid smoke. US Patent 4, 876, 108. October 24, 1989.
- [58] Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 2003; 91: 87-102.
- [59] Kim J-S. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review. *Bioresource Technology* 2015; 178: 90-98.
- [60] Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater AV. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008 12(8): 2092-2116.
- [61] NREL: <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
- [62] Marinangeli R, Marker T, Petri J, Kalnes T, McCall M, Mackowiak D, Jerosky B, Reagan B, Nemeth L, Krawczyk M, Czernik S, Elliott D, Shonnard D. Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries. Report No. DE-FG36-05GO15085, UOP,2006.
- [63] De Jong E, Van Ree R, Van Tuil R, Eibersen W. Biorefineries for the chemical industry – A Dutch point of view. In: Kamm B, Gruber PR, Kamm M. (Eds.) *Biorefineries – Industrial processes and products. Status quo and future directions* Volume 1. WILEY-VCH, Weinheim, Germany. 104 (2006).
- [64] Grupo: *BTG Biomass Technology*.
- [65] The Biorefinery. Concept – An Integrated Approach CHAPTER AUGUST 2008
- [66] Shihadeh A, Hochgreb S. Diesel engine combustion of biomass pyrolysis oils. *Energy & fuels* 2000; 14: 260–74.
- [67] Chiaramonti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007; 11: 1056–86.

- [68] Beld BV, Holle E, Florijn J. The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications. *Applied Energy* 2013; 102: 190–7.
- [69] Solantausta Y, Nylund NO, Westerholm MO, Koljonen T, Oasmaa A. Wood-Pyrolysis oil as fuel in diesel-power plant. *Bioresource Technology* 1993; 46:177–88.
- [70] Solantausta Y, Nylund N, Gust S. Use of pyrolysis oil in a test diesel engine to study the feasibility of a diesel power plant concept. *Biomass and Bioenergy* 1994; 7(1–6): 297–306.
- [71] Frigo S, Gentili R, Tognotti L, Zanforlin S. Feasibility of using wood flash- pyrolysis oil in diesel engines. *SAE Technical Paper* (No. 982529); 1998.
- [72] Yang Y, Brammer JG, Samanya J, Hossain AK, Hornung A. Investigation into the performance and emissions of a stationary diesel engine fuelled by sewage sludge intermediate pyrolysis oil and biodiesel blends. *Energy* 2013; 62: 269–276.
- [73] Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, Tondi G, Gartner K, Bridgwater AV, et al. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines- Part 1: emulsion production. *Biomass and Bioenergy* 2003; 25: 85–99.
- [74] Bertoli C, Alessio JD, Giacom ND, Lazzaro M, Massoli P, Moccia V. Running light duty DI diesel engines with wood pyrolysis oil. *SAE paper* (No: 2000- 01-2975); 2000.
- [75] Lee S. Kim TY. Feasibility study using wood pyrolysis oil ethanol blended fuel with diesel pilot injection in a diesel engine. *Fuel* 2015; 162: 65-73.
- [76] Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, Tondi G, Gartner K, Bridgwater AV, et al. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines- Part 2: tests in diesel engines. *Biomass and Bioenergy* 2003; 25: 101–11.
- [77] Bridgwater AV. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science* 2004 8(2): 21-49.
- [78] Bulushev DA, Ross JRH. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today* 2011; 171: 1–13.
- [79] Lorenzetti C, Conti R, Fabbri D, Yanik J. A comparative study on the catalytic effect of H-ZSM-5 on upgrading of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous biomass. *Fuel* 166 (2016) 446–452.

- [80] Carpenter D, Westover TL, Czernick S, Jablonski W. Biomass Feedstocks for Renewable Fuel Production: A Review of the Impacts of Feedstock and Pretreatments on the Yield and Product Distribution of Fast Pyrolysis Bio-Oils and Vapors. *Green Chemistry* 2014; 16(2): 384–406; NREL Report No. JA-5100-60099.
- [81] Dutta A, Tan E, Jacobson J, Jones S, Meyer P, et al. Process design and economics for the conversion of lignocellulosic biomass to hydrocarbon fuels. Thermochemical research pathways with in situ and ex situ upgrading of fast pyrolysis vapors; March 2015. Retrieved from <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/62455.pdf>.
- [82] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2011: an analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010; 2011*.
- [83] Scott D, Czernic S, Piskorz J, Radlein DSAG. Fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy Fuels* 1990; 4: 407-411.
- [84] Kaminsky W, Kim J-S, Schlesselmann B. Pyrolysis of a fraction of mixed plastic wastes depleted in PVC. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997; 40–41: 365–372.
- [85] Conesa J, Font R, Marcilla A, Caballero J (1997) Kinetic model for the continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* 40–41: 419–431.
- [86] Williams E, Williams P. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997, 40–41: 347–36.
- [87] Kunwar B, Cheng HN, Chandrashekar SR, Sharma BK. Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 54: 421–428.
- [88] Sharuddin SDA, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 2016; 115: 308–326.
- [89] Martinez JD, Puy N, Murillo R, García T, Navarro MV, Mastral AM. Waste tyre pyrolysis – a review. *Renew Sust Energy Rev* 2013; 23: 179–213.
- [90] Williams PT. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management* 2013, 33: 1714-1728.
- [91] Önal E, Uzun BB, Pütün AE. Bio-oil production via co-pyrolysis of almonds Shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Convers Manage* 2014; 78:704–10.

- [92] Kuppens T, Cornelissen T, Carleer R, Yperman J, Schreus S, Jans M, et al. Economic assessment of flash pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams. *J Environ Manage* 2010; 91: 2736–2747.
- [93] Velghe I, Carleer R, Yperman J, Schreurs S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *J Anal Appl Pyrol* 2011; 92: 366–75.
- [94] Sharypov VI, Marin N, Beregovtsova NG, Baryshnikov SV, Kuznetsov BN, Cebolla VL, Weber JV, Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part1: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2002; 64: 15–28.
- [95] Zhou LM, Wang YP, Huang QW, Cai JQ. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 2006; 87: 963–969.
- [96] Paradela F, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I, Lapa N, Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Techn Environ Policy* 2009; 11: 115–122.
- [97] Brebu M, Uçar S, Vasile C, Yanik J. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel* 2010; 89: 1911–1918.
- [98] Jeon M-J, Choi S, Yoo K-S, Ryu C, Park S, Lee J, et al. Copyrolysis of block polypropylene with waste wood chip. *Korean J Chem. Eng* 2011; 28: 497–501.
- [99] Johannes I, Tiikma L, Luik H. Synergy in co-pyrolysis of oil shale and pine sawdust in autoclaves. *J Anal Appl Pyrol* 2013; 104: 341–352.
- [100] Fei J, Zhang J, Wang F, Wang J. Synergistic effects on co-pyrolysis of lignite and high-sulfur swelling coal. *J Anal Appl Pyrol* 2012; 95: 61–67.
- [101] San Miguel G, Fowler GD, Sollars C. Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998; 37: 2430–2435.
- [102] Directiva 1999/31/CE, Relativa al vertido de residuos.
- [103] World business Council fo Sustainable Development. Managing End-of-Life Tires. <http://www.wbcds.org>. Fecha de acceso: 1/09/2016.
- [104] Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos. Gobierno de España.

- [105] Díez C, Sánchez ME, Haxaire P, Martínez O, Morán A. Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed reactor laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor). *J Anal Appl Pyrolysis* 2005; 74: 254–258.
- [106] Aylón E, Fernández-Colino A, Navarro MV, Murillo R, García T, Mastral AM. Waste tire pyrolysis comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. *Ind. Eng.Chem.Res* 2008; 47: 4029–4033.
- [107] Berrueco C, Esperanza E, Mastral FJ, Ceamanos J, García-Bacaioca P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of Analytical Applied pyrolysis* 2005; 73: 65–73.
- [108] Martinez JD. Waste tire valorization by pyrolysis: production and application of the products. PhD Thesis. University of Zaragoza, 2014.
- [109] Cao Q, Jin L, Bao W, Lv Y. Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. *Fuel processing technology* 2009; 90: 337–342.
- [110] Mastral AM, Callén MS, Murillo R, García T. Combustion of high calorific value waste material: organic atmospheric pollution. *Environ. Sci. Technol.* 1999; 33: 4155–4158.
- [111] Uçar S, Karagöz S. Co-pyrolysis of pine nut shells with scrap tires. *Fuel* 137 (2014) 85–93.
- [112] Abnisa F, Daud WMAW. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. *Energy Conversion and Management* 2015, 99: 334–345.
- [113] Agblevor FA, Mante O, McClung R, Oyama S. Co-processing of standard gas oil and biocrude oil to hydrocarbon fuels. *Biomass Bioenergy* 2012; 45: 130–7.
- [114] Paasikallio V, Lindfors C, Lehto J, Oasmaa A, Reinikainen M. Short vapour residence time catalytic pyrolysis of spruce sawdust in a bubbling fluidized bed reactor with HZSM-5 catalysts. *Top Catal* 2013; 56: 800–12.
- [115] Asadieraghi M, Daud WMAW, Abbas, HF. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review. *RSC Advances* 2015; 5(28): 22234–22255. (ISI-Cited Publication).

- [116] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WMAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Appl. Catal. A*. 2014; 469: 490– 511.
- [117] KiOR Inc. is a next-generation renewable fuels company that has developed a proprietary technology platform to convert biomass into renewable crude oil that is processed into gasoline, diesel and fuel oil blendstocks (<http://www.kior.com/>).
- [118] Anellotech is a green innovation and technology company developing clean, safe, and efficient processes for producing bio-based chemicals (<http://anellotech.com/>).
- [119] Marker TL, Felix LG, Linck MB, Roberts MJ. Integrated hydrolysis and hydroconversion (IH₂) for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components from biomass, part 1: proof of principle testing. *Environ Prog Sustain Energy* 2012; 31(2): 191–9.
- [120] Marker TL, Felix LG, Linck MB, Roberts MJ, Ortiz-Toral P, Wangerow J. Integrated hydrolysis and hydroconversion (IH₂) for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components from biomass, part 2: continuous testing. *Environ Prog Sustain Energy* 2014; 33(3): 762–8.
- [121] Morris MA. Production of bio-oils via catalytic pyrolysis. In: Luque R, Campelo J, Clark J, editors. *Handbook of biofuels production*. Woodhead Publishing Limited; 2011. p. 349–89.
- [122] Pütün E. Catalytic pyrolysis of biomass: effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalys. *Energy*, 2010, 35, 2761–2766.
- [123] Aysu T, Durak H, Güner S, Bengü AS, Esim N. Bio-oil production via catalytic pyrolysis of *Anchusa azurea*: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization. *Bioresource Technology* 2016: 205: 7–14.
- [124] Kan T, Strezov V, Evans TJ. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 57: 1126–1140.
- [125] Zhang H, Shao S, Xiao R, Shen D, Zeng J. Characterization of coke deposition in the catalytic fast pyrolysis of biomass derivatives. *Energy Fuels* 2013; 28: 52–7.

- [126] Zhou L, Yang H, Wu H, Wang M, Cheng D. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. *Fuel Processing Technology* 2013; 106: 385–391.
- [127] Wang P, Zhan S, Zu S, Xue X, Hong N. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). *Bioresource Technology* 2010; 101: 3236–3241.
- [128] Yildiz G, Ronsse F, Venderbosch R, van Duren R, Kersten SRA, Prins W. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. *Appl Catal B-Environ* 2015; 168: 203–11.
- [129] Auta M, Ern LM, Hameed BH. Fixed-bed catalytic and non-catalytic empty fruit bunch biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014; 107: 67–72.
- [130] Taarning E, Osmundsen CM, Yang X, Voss B, Andersen SI, Christensen CH. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy Environ Sci* 2011; 4: 793–804.
- [131] Perego C, Bosetti C. Biomass to fuels: the role of the zeolite and mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2011; 144: 28–39.
- [132] French R, Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Process. Technol* 2010; 91: 25–32.
- [133] Stefanidis D, Kalogiannis KG, Iliopoulou EF, Lappas AA, Pilavachi PA. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresour Technol* 2011; 102: 8261–8267.
- [134] Paasikallio V, Lindfors C, Kuoppala E, Solantausta Y, Oasmaa A, Lehto J, Lehtonen J. Product quality and catalyst deactivation in a four day catalytic fast pyrolysis production run. *Green Chem* 2014; 16: 3549-3559.
- [135] Lin Y, Zhang C, Zhang M, Zhang J. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidised-bed reactor. *Energy Fuels* 2010; 24: 5686–95.
- [136] Wang D, Xiao R, Zhang H, He G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010; 89: 171–177.

- [137] Bulushev DA, Ross JRH. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catal Today* 2011, 171:1–13.
- [138] Gayubo AG, Aguayo AT, Atutxa A, Prieto R, Bilbao J. Deactivation of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of the Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Oil into Hydrocarbons. *Energy Fuels* 2004; 18: 1640–1647.
- [139] Charles A. Mullen, Akwasi A. Boateng. Accumulation of Inorganic Impurities on HZSM-5 Zeolites during Catalytic Fast Pyrolysis of Switchgrass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 17156–17161.
- [140] Carlson T, Tompsett G, Conner W, Huber G. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Top Catal* 2009; 52: 241–52.
- [141] Bridgwater T. Biomass for energy. *J Sci Food Agr* 2006; 86: 1755–68.
- [142] Iliopoulou EF, Stefanidis S, Kalogiannis K, Psarras AC, Delimitis A, Triantafyllidis KS, Lappas AA. Pilot-scale validation of Co-ZSM-5 catalyst performance in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours. *Green Chem* 2014; 16: 662–74.
- [143] Yildiz G, Pronk M, Djokic M, Van Geem KM, Ronsse F, Van Duren R, et al. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapor phase upgrading. *J Anal Appl Pyrol* 2013; 103: 343–351.
- [144] Arun N, Sharma RV, Dalai AK. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 48: 240-255.
- [145] De S, B Saha, Luque R. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels *Bioresource Technology* 2015, 178: 108-118.
- [146] Curi A, Granda WJV, Lima HM, Sousa WT, Zeolites and their Application in the Decontamination of Mine Wastewater. *Información Tecnológica* 2006; 17: 111–118.
- [147] Groen JC, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J, Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination, *Microporous Mesoporous Materials* 2005; 87: 153–161.

- [148] Pérez-Ramírez J, Christensen CH, Egeblad K, Christensen CH, Groen JC. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chemical Society Reviews* 2008; 37: 2530-2542.
- [149] Kox MHF, Stavitski E, Groen JC, Perez-Ramirez J, Kapteijn F, Weckhuysen BM. Visualizing the crystal structure and locating the catalytic activity of micro- and mesoporous ZSM-5 zeolite crystals by using in situ optical and fluorescence microscopy. *Chemistry - A European Journal*. J. 2008; 14: 1718-1725.
- [150] Cho K, Cho HS, de Menorval LC, Ryo R. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application. *Chemistry of materials* 2009, 21: 5664–5673.
- [151] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catalysis Science and Technology* 2001; 1: 879–890.
- [152] Groen JC, Bruckner A, Berrier E, Maldonado L, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. Iron site modification upon alkaline treatment of Fe-ZSM-5 zeolites—Opportunities for improved N₂O decomposition activity, *Journal of catalysis* 2006; 243: 212-216.
- [153] Davis ME, Zones SI, in: M.L. Occelli, H. Kessler (Eds.), *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*, Marcel Dekker. New York 1 (1996).
- [154] www.iza-structure.org.
- [155] Angyal A, Miskolczi N, Bartha L, Valkai I. Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor. *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94: 1678-1683
- [156] Miskolczi N, Bartha L, Deak G. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 517-526.
- [157] Marcilla A, Gomez-Siurana A, Valdés FJ. Evolution of the deactivation mode and nature of coke of HZSM-5 and USY zeolites in the catalytic cracking of low-density polyethylene during successive cracking runs. *Applied Catalysis A: General* 2009; 352: 152-158.
- [158] Huber GW, Corma A, Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007; 46:7184–7201.

- [159] Fogassy G, Thegarid N, Toussaint G, Van Veen AC, Schuurman Y, Mirodatos C. Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units. *Appl. Catal. B* 2010; 96: 476–485.
- [160] Graça I, Ribeiro FR, Cerqueira HS, Lam YL, de Almeida MBB. Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. *Appl. Catal. B* 2009; 90: 556–563.
- [161] Lappas AA, Bezergianni S, Vasalos IA. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. *Catal. Today* 2009; 145: 55–62.
- [162] Bridgwater AV. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today* 1996; 29: 285–295.
- [163] Bridgwater AV. Catalysis in thermal biomass conversion. *Appl. Catal. A: General* 1994; 116: 5–47.
- [164] Kersten SRA, van Swaaij WPM, Lefferts L, Seshan K, in: *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, Wiley, 2007, pp. 119–146 (chapter 6).
- [165] Wan S, Wang Y. A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2014; 8(3): 280–294.
- [166] Zhang Q, Chang J, Wang T, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers Manage* 2007; 48: 87-92.
- [167] Thring RW, Katikaneni SPR, Bakhshi NN. The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell ® lignin using HZSM-5 catalyst. *Fuel Process. Technol.* 2000; 62: 17–30.
- [168] Adjaye JD, Bakhshi NN. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways. *Biomass Bioeng* 1995; 8: 131–149.
- [169] Adjaye JD, Bakhshi NN. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Process Technol* 1995; 45: 161–183.
- [170] Wildschut J, Mahfud FH, Venderbosch RH, Heeres HJ. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Ind Eng Chem Res* 2009; 48: 10324–10334.

- [171] Corma A, Huber GW, Sauvanaud L, O'Connor P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *J. Catal.* 2007; 247: 307–327.
- [172] Vitolo S, Seggiani M, Frediani P, Ambrosini G, Polit L. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel* 1999; 78: 1147–1159.
- [173] Liu C, Wang H, Karim AM, Sun J, Wang Y. Advances in catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem.Soc. Rev.* 2014; 43: 7594–7623.
- [174] Guo X, Yan Y, Li T, *Chin. J. Chem. Eng.* 2004; 4: 53–58.
- [175] Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, Gallo MG. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading–regenerating cycles. *Fuel* 2001, 80: 17–26.
- [176] Triantafilidis CS, Vlessidis AG, Nalbandian L, Evmiridis NP, Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater* 2001; 47: 369–388.
- [177] Zhu XX, Mallinson RG, Resasco DE. Role of transalkylation reactions in the conversion of anisole over HZSM-5. *Appl. Catal. A: Gen* 2010; 379:172–181.
- [178] Lew CM, Cai R, Yan Y. Zeolite Thin Films: From Computer Chips to Space Stations. *Accounts of Chemical Research* 2009; 43: 210–219.
- [179] Galadima A, Muraza O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. *Energy Conversion and Management* 2015; 105: 338–354.
- [180] Kelkar S, Saffron CM, Andreassi K, Li Z, Murkute A, Miller DJ, et al. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass. *Appl Catal B: Environ* 2015; 174–175: 85–95.
- [181] Park Y-K, Yoo ML, Jin SH, Park SH. Catalytic fast pyrolysis of waste pepper stems over HZSM-5. *Renew Energy* 2015; 79: 20–27.
- [182] Srinivasan V, Adhikari S, Chattanathan S, Tu M, Park S. Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated cellulose using different acidic zeolites. *BioEnergy Res* 2014; 7: 867–75.

- [183] Inaba M, Murata K, Takahara I, Liu Y. Production of phenolic compounds by fast pyrolysis of eucalyptus woody biomass using modified zeolite catalysts. *Nihon Enerugi Gakkaishi/J Jpn Inst Energy* 2014; 93: 909–15.
- [184] Li X, Su L, Wang Y, Yu Y, Wang C, Li X, et al. Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons. *Front Environ Sci Eng* 2012; 6: 295–303.
- [185] Engtrakul C, Mukarakate C, Starace AK, Magrini KA, Rogers AK, Yung MM. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. *Catalysis today* 2016; 269: 175–181.
- [186] Mihalcik DJ, Mullen CA, Boateng AA. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2011; 92: 224–232.
- [187] Park HJ, Heo HS, Jeon J-K, Kim J, Ryoo R, Jeong K-E, Park Y-K. Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 95: 365–373.
- [188] Zhang M, Resende FLP, Moutsoglou A. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS. *Fuel* 2014; 116: 358–69.
- [189] Park HJ, Park KH, Jeon JK, Kim J, Ryoo R, Jeong KE, Park SH, Park YK. Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus. *Fuel* 2012; 97: 379–384.
- [190] Lee HW, Park SH, Jeon JK, Ryoo R, Kim W, Suf DJ, Park YK. Upgrading of bio-oil derived from biomass constituents over hierarchical unilamellar mesoporous MFI nanosheets. *Catal. Today* 2014; 232: 119–126.
- [191] Zheng A, Zhao Z, Chang S, Huang Z, Wu H, Wang X, He F, Li H. Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014; 383–384: 23–30.
- [192] Hoang TQ, Zhu X, Lobban LL, Resasco DE, Mallinson RG. Effects of HZSM-5 crystallite size on stability and alkyl-aromatics product distribution from conversion of propanal. *Catal. Commun.*, 2010; 11: 977–981.

- [193] Iliopoulou EF, Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Delimitis A, Lappas AA, Triantafyllidis KS. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. B*. 2012; 127: 281–290.
- [194] Valle B, Gayubo AG, Alonso A, Aguayo AT, Bilbao J. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl. Catal. B* 2010; 100: 318–327.
- [195] Cheng Y-T, Jae J, Shi J, Fan W, Huber GW. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012; 51: 1387–1390.
- [196] Park HJ, Dong JI, Jeon JK, Yoo KS, Yim JS, Sohn JM, Park Y. Conversion of the pyrolytic vapor of radiata pine over zeolites. *J. Ind. Eng. Chem.* 2007; 13: 182–189.
- [197] Nemeth L, Krawczyk M, Czernik S, Elliott D, Shonnard D. Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries. Report No. DE-FG36-05GO15085, UOP, 2006.
- [198] Jae J, Tompsett GA, Foster AJ, Hammond KD, Auerbach SM, Lobo RF, Huber GW. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion *J. Catal.* 2011; 279: 257–268.
- [199] Carlson TR, Vispute TP, Huber GW. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *ChemSusChem* 2008; 1: 397–400.
- [200] Gayubo AG, Valle B, Aguayo AT, Olazar M, Bilbao J. Attenuation of Catalyst Deactivation by Cofeeding Methanol for Enhancing the Valorisation of Crude Bio-oil. *Energy Fuels* 2009; 23: 4129–4136.
- [201] Huang J, Long W, Agrawal PK, Jones CW. Effects of Acidity on the Conversion of the Model Bio-oil Ketone Cyclopentanone on H-Y Zeolites. *J. Phys. Chem. C* 2009; 13: 16702–16710.
- [202] Guo X, Zheng Y, Zhang B, Chen J. Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil, *Biomass Bioeng.* 2009; 33: 1469–1473.

[203] Gayubo AG, Valle B, Aguayo AT, Olazar M, Bilbao J. Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010; 85: 132–144.

[204] Gayubo AG, Valle B, Aguayo AsT, Olazar M, Bilbao J. Olefin Production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009; 49: 123–131.

[205] Lorenzetti C, Conti R, Fabbri D, Yanik J. A comparative study on the catalytic effect of H-ZSM5 on upgrading of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous biomass. *Fuel* 2016; 166: 446–452.

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

En este Anexo I se adjuntan las copias de los trabajos publicados en revistas científicas internacionales que se han basado para la realización de esta Tesis Doctoral:

Artículo I:

Martínez JD, Veses A, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, Puy N, Artigues A, Bartrolí J, García T. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology* 2014; 119: 263–271.

Artículo II:

Veses A, Aznar M, López JM, Callén, Murillo R, García T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an Auger reactor using low cost materials. *Fuel* 2015; 141: 17–22.

Artículo III:

Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, Callén MS, Murillo R, García T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an Auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour Technol.* 2014; 162: 250–258.

Artículo IV:

Veses A, Aznar M, Callén MS, Murillo R, García T. An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties. *Fuel* 2016; 181: 430–437.

Artículo V:

Veses A, Puértolas B, Callén MS, García T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mat* 2015; 209: 189–196.

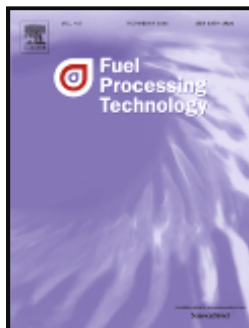
Artículo VI:

Puértolas B, Veses A, Callén MS, García T, Mitchell S, Pérez-Ramírez J. Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics. *ChemSusChem* 2015; 8: 3283–3293.

Artículo VII:

Veses A, Puértolas B, López JM, Solsona B, Callén MS, García T. Promoting the deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *ACS Sustainable Chem. Eng* 2016; 4: 1653–1660.

ARTÍCULO I



AUTORES: Martínez JD, Veses A, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, Puy N, Artigues A, Bartrolí J, García T.

TÍTULO: Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel.

REFERENCIA: *Fuel Processing Technology* 2014; 119: 263–271.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc

Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel



Juan D. Martínez^{a,b}, Alberto Veses^a, Ana M. Mastral^a, Ramón Murillo^a, María V. Navarro^a, Neus Puy^c, Anna Artigues^c, Jordi Bartroli^c, Tomás García^{a,*}

^a Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain

^b Grupo de Investigaciones Ambientales, Instituto de Energía, Materiales y Medio Ambiente, Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 No. 70-01, Bloque 11, piso 2, Medellín, Colombia

^c Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cn – Campus de la UAB, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 February 2013

Received in revised form 29 August 2013

Accepted 23 November 2013

Available online 8 December 2013

Keywords:

Pyrolysis

Biomass

Waste tyre

Bio-oil

Upgrading

ABSTRACT

Co-pyrolysis of forestry wastes and waste tyres is carried out using different facilities: a fixed bed reactor and a continuous auger reactor. Remarkably, only one phase is found in the liquid fraction, which is not achieved by mixture of the pure liquids. In addition, positive effects between waste tyre and biomass are evidenced, being more notable even synergetic in the auger reactor. It is found that whilst acidity, density and oxygen content decrease, pH and calorific value increase with respect to the merely biomass pyrolysis liquid, leading to upgraded bio-oil. Upgrading process is linked to the presence of radical interactions between waste tyres and biomass pyrolysis products. In addition, it is observed that the addition of waste tyres to the feedstock blend is significantly decreasing the amount of aldehydes and phenolic compounds, which is beneficial for improving the stability of the new bio-oils.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of renewable sources and waste valorisation is increasing because of several factors, which include global warming, negative environmental impact due to the use of fossil fuels and the increase of energy demand and availability of waste materials. Therefore, it is necessary to study how to improve current processes to obtain an energy benefit with a minimum of environmental impact. Pyrolysis valorisation process shows some advantages (environmental and technical) with respect to other valorisation processes. The most important one is the production of a liquid fuel that can be easily stored and transported. In addition to this liquid fraction, solid and gas fractions are produced, which can also be used as fuels (solid and gas fractions) or be valorised for the production of activated carbon (solid fraction). Thus, the study of pyrolysis processes to find the best operational conditions is of great interest.

There are several reviews focused on biomass pyrolysis for liquid fuel production [1–4]. Generally speaking, it can be stated that the characteristics of the liquid fraction, such as appearance, miscibility, density, viscosity, distillation, and ageing for liquids, markedly depend on the feedstock, the type of reactor, the process conditions and the efficiency of the condensation system [2]. Nonetheless, the pyrolysis liquid product, also called bio-oil, has chemical and physical properties well documented in the literature [5], see Table 1. As fuel, bio-oil has several environmental advantages over fossil fuels since it is renewable, locally produced and has lower environmental impact (close to CO₂/GHG neutral, no SOx emissions, 50% lower NOx emissions) [3]. However, it

presents some disadvantages for its application as fuel such as high water content, high viscosity, poor ignition characteristics and corrosiveness [1], as well as high oxygen content, high solids content and chemical instability [4]. Pyrolysis liquids are unstable due to their high amount of reactive oxygen-containing compounds [6]. The instability is seen as a viscosity increase during storage, which, connected with the formation of water, finally leads to the separation of a lignin-rich bottom sludge [7]. Due to their structural water, bio-oil has been shown to be immiscible with diesel oil or other hydrocarbon fuels [8,9]. Hence, an increasing number of methods for bio-oil upgrading are being investigated and developed for improving the quality of bio-oil. The processes to get improved bio-oils mainly include hydroprocessing and catalytic cracking, although other processes such as esterification and reactive distillation have also been evaluated [4].

On the other hand, scrap tyres are a non-destructible and non-biodegradable waste through time making their post-treatment and/or their recycling difficult [10]. After their life cycle, tyres become wastes and only a few can be re-used. As the disposal of scrap tyres in landfills is prohibited in Europe, it is necessary to find an alternative route to take advantage of their high potential as an energy and raw material source. There are many different manufacturers and countless different formulations available all over the world; the composition of the tyres being influenced by both the tyre grade and manufacture processes. Consequently, tyre pyrolysis, as a process to recover tyre energy, offers products that may also vary in terms of yield, chemical composition and characteristics. These properties depend not only on the source and grade of the tyres, but also, on the reactor configuration, efficiency in heat transfer and experimental conditions [10]. Even so, tyre pyrolysis liquids (a mixture of paraffins, olefins and aromatic compounds) have

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.
E-mail address: tomas@icb.csic.es (T. García).

Table 1
Typical properties of wood pyrolysis bio-oil, tyre pyrolysis liquid and diesel fuel.

Property	Bio-oil	Tyre-oil	Commercial diesel no. 2
Moisture (wt.%)	15–30	0–4	0–0.02
pH	2–3	4–7	5–6
TAN (mg KOH/g)	90–110	5–10	0–0.5
Density at 15 (kg/m ³)	1100–1200	900–950	820–845
Viscosity at 40 °C (cSt)	15–30	3–6	2–4.5
Elemental composition (wt.%)			
C	54–58	80–90	84–87
H	5–7	8–12	11–15
O	35–50	0–2	0.0
N	0–0.2	0.4–1.0	0.01–0.3
S	0–0.1	0.8–1.5	0–0.01
Ash (wt.%)	0–0.2	0–0.2	0.0
HHV (MJ/kg)	16–19	40–44	42–46

been found to have almost coincidental results regarding the marginal moisture and oxygen content. In addition, it is worth highlighting that some physico-chemical properties of the tyre pyrolysis liquids are fairly comparable to those found in commercial automotive diesel fuels, as shown in Table 1. These facts, together with their miscibility with diesel fuel [11] have encouraged their use as a replacement for conventional liquid fuels in compression ignition engines as shown in [12–14]. However, further studies are necessary to utilise tyre derived oils as a liquid fuel or feedstock, since higher sulphur content and wider distillation range than commercial fuels can be problematic.

Relative to biomass and waste tyre co-pyrolysis, Cao et al. [15] concluded that co-pyrolysis of sawdust and waste tyre using a fixed bed reactor can inhibit the unsuitable formation of PAHs produced by pyrolysis of tyre alone. The authors also showed a synergetic effect between both feedstocks, which was reflected in an improvement of the pyrolytic liquid quality in terms of density, viscosity and elemental composition when compared to the liquid obtained from only biomass pyrolysis. Thus, it would be very interesting to study the co-pyrolysis of both feedstocks in a continuous facility such as an auger reactor, since it is well-known that the type of reactor and process conditions could lead to different properties of the liquid fuel. In fact, co-pyrolysis of wood biomass and polymers such as polyethylene and polypropylene showed that the composition and the nature of both, biomass and synthetic polymers, as well as pyrolysis conditions have a great influence on the yield, the chemical structure and the physical properties of products [16].

This study aims to evaluate the co-pyrolysis of forestry waste woodchips containing bark and waste tyre scraps (using blends up to 20% of waste tyre) as a way of upgrading the physico-chemical properties of the bio-oil obtained from solely biomass. Co-pyrolysis of biomass with a feedstock of different composition could offer a simple route for upgrading the bio-oil in one step avoiding or minimising the need for additional catalytic stages. In the first place, a thermogravimetric study was carried out to determine the temperature interval where simultaneous devolatilisation of both feedstocks takes place. Secondly, the co-pyrolysis process was evaluated both in a fixed bed reactor and in a continuous auger reactor, in which pyrolysis of scrap tyres [17,18] and forestry wastes [19] have been run successfully before. Finally, chemical and physical properties of the different pyrolysis fractions obtained were determined for both reactors.

2. Experimental

2.1. Feedstock

Pine woodchips (15 mm of nominal size) and waste-tyre scraps (5 mm of nominal size) were used for the experiments. The biomass consisted of Aleppo pine (*Pinus halepensis*) containing bark from forestry wastes and it was dried prior to the experiments (moisture content of 4.0 wt.%). The waste-tyre scraps were composed of rubber without the

steel thread and the textile netting (moisture content of 0.9 wt.%). The ultimate analysis of both materials was carried out in a Carlo Erba EA1108 instrument, the moisture content was determined according to ISO-589-1981; the ash content was measured according to ISO-1171-1976 and the volatile matter was determined according to ISO-5263-1974. The heating value was measured experimentally with a calorimetric bomb IKA C-2000 and determined according to UNE164001EX for the biomass and according to ISO-1929-76 for the waste-tyres. Table 2 shows the feedstock characterisation.

2.2. Thermogravimetric analysis

Three experiments from room temperature to 700 °C at 10 °C/min were performed for each feedstock and for a mixture of 80 wt.% biomass and 20 wt.% waste tyre (80/20). This 80/20 mixture is the maximum blend of waste tyre present in the feedstock since the aim of this paper is to upgrade the properties of the liquid fraction obtained from solely biomass. The solid weight loss and temperature were recorded in a thermobalance SETARAM Setsys. The sample weight used in all experiments was 20 mg and the carrier gas was nitrogen at 150 l_N/min.

2.3. Fixed bed reactor

Pyrolysis was carried out in a Kanthal fixed bed reactor (74 cm length and 1.6 cm internal diameter) in order to study feedstock devolatilisation in a small scale, see Fig. 1. Samples of 20 g were pyrolysed using nitrogen as carrier gas (0.8 l_N/min) previously preheated. The reactor was heated externally with an electrical heater at 80 °C/min to the final pyrolysis temperature of 500 °C. The reaction time was set to 15 min. An ice-cooled trap was used to collect the liquids. Liquid and solid yields were obtained by weight, while the gas yield was calculated by the gas composition sampled in a gas bag. Each run was performed three times and the value reported for each yield is the average value with its absolute error. Different feedstock mixtures on mass basis were studied in the fixed bed reactor: 100% of biomass (100/0); 90% of biomass and 10% of waste tyres (90/10); 80% of biomass and 20% of waste tyres (80/20) and 100% waste tyres (0/100).

2.4. Auger reactor

In order to test the scalability of the process, an auger reactor pilot plant described in detail in previous publications [17–19] was used. The experimental setup presents an excellent reproducibility and stability and is able to process up to 15 kg/h of waste tyres. Thus, a thermal inlet power of around 150 kW_{th} is achieved when merely waste tyres are used as feedstock. This type of reactor not only promotes the continuity of the process, but also controls key variables of the pyrolysis process such as the mass flow rate and the residence time of the feedstock inside the reactor.

Table 2
Proximate and ultimate analyses and calorific value of forestry waste and waste tyres.

Proximate analysis on dry basis (wt.%)	Forestry waste	Waste tyres
Ash	1.1	3.8
Volatiles	81.8	64.2
Fixed carbon	17.1	32.0
Ultimate analysis on dry basis (wt.%)		
Carbon	49.6	87.9
Hydrogen	6.4	7.4
Nitrogen	0.2	0.3
Sulphur	0.0	1.1
Oxygen ^a	43.8	0.0
HHV as received (MJ/kg)	19.5	38.6
LHV as received (MJ/kg)	18.0	37.0

^a By difference.

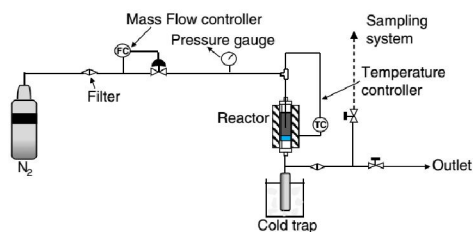


Fig. 1. Kanthal fixed bed reactor diagram.

Experiments were set at 500 °C using nitrogen as carrier gas at 5 l_N/min and a mass flow rate of 5 kg/h. The residence time of the feedstock inside the reactor was fixed at 5 min. Liquid and solid yields were obtained directly by weight, while the gas yield was calculated by the gas composition sampled in the gas bags. Both liquid and non-condensable gas samples were collected once the steady state was reached, approximately after 45 min from the beginning of the experiment. As done for the experiments carried out in the fixed bed reactor, the pyrolysis yields are the average value of three repetitions. Liquid samples were sealed in bottles and kept refrigerated prior to analysis. Co-pyrolysis of different feedstock mixtures was carried out using the same proportion as in the mixtures used in the fixed bed reactor and described above.

2.5. Product characterisation

Complete characterisation of the liquid fuel was carried out by ultimate composition (Carlo Erba EA1108), calorific value (IKA C-2000), water content by Karl-Fischer titration (Crison Titromatic) according to ASTM E203-96; total acid number (TAN) and pH (Mettler Toledo T50), density (Anton-Paar DMA35N) and viscosity (Brookfield LVDV-E). Qualitative Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) analysis was performed in a THERMO Trace GC Ultra with MS DSQII to identify the main compounds in the liquid fuel. Prior to analysis, the liquid samples were filtered and diluted with methanol (1:10) in the case of the biomass samples and with dichloromethane for the waste tyre samples. 200 ppm of 1-octanol was added as internal standard. The capillary column was a DB-Petro (100 m × 0.25 mm ID × 0.50 μm film thickness) with helium as carrier gas with an initial flow of 2.3 ml/min during the first 84 min, an increasing flow rate from 0.2 to 1.8 ml/min and kept at a constant flow rate of 1.8 ml/min during the rest of the analysis. The oven temperature was initially programmed at 40 °C (4 min), after that a first heating rate was set at 1 °C/min up to 55 °C, a second heating rate of 2 °C/min to 185 °C, a third heating rate of 10 °C/min to 250 °C and finally held at 250 °C for 60 min. The injector, the ion source and the transfer line temperatures were kept constant at 300, 230 and 280 °C respectively. A sample volume of 1 μl was injected applying 1:7 split mode. After a solvent delay of 8 min for the biomass samples and 10.4 min for the waste tyre sample, a full mass spectrum was acquired. The MS was operated in positive electron ionisation mode and an m/z range from 30 to 500 was scanned. The voltage applied to the multiplier detector was 1275 V in order to obtain the total ion chromatograms (TICs) in a full-scan acquisition method. The identification of peaks is based on computer matching of the mass spectra with the NIST library. Once the identification is carried out, a Selective Ion Monitoring (SIM) chromatogram of the principal ion of each compound is extracted from the full-scan spectra.

Furthermore, the solid fraction (char) was characterised by measuring its calorific value (IKA C-2000). In addition, the non-condensable gases were determined by gas chromatography using a Varian 490-GC PRO coupled to a TCD detector and equipped with a Molsieve 5 Å

column to analyse H₂, O₂, N₂ and CO and with a HayeSep column to analyse CO₂, H₂S and hydrocarbons. The oven programmes used were isothermal at 60 and 90 °C for the Molsieve and HayeSep column respectively.

2.6. Synergetic effect

The occurrence of synergetic interactions for both the product yields and properties was observed based on a comparison between the experimental pyrolysis results and the theoretical pyrolysis data. Theoretical values were calculated from each individual feedstock and their respective mass ratio, assuming that there are no interactions among the pyrolytic vapour molecules (see Equation 1). Herein, α₁ and α₂ represent the product yield or physico-chemical property from biomass and tyre, respectively; while w₁ and w₂ are the mass proportion, from the aforementioned feedstock, respectively. Thus, if the experimental co-pyrolysis leads to a bio-oil property value better than the y value, it can be concluded that a vapour interaction is likely taking place and, consequently, a synergetic effect occurs.

$$y = w_1 \alpha_1 + w_2 \alpha_2 \quad (1)$$

It is worth highlighting that, in a strict sense, theoretical values of the different liquid properties cannot be calculated since biomass bio-oils and tyre pyrolytic oils are not miscible.

3. Results and discussion

3.1. Thermogravimetric analysis

Wood decomposition takes place mainly in three steps [21]: first lignin decomposition, which lasts until 500 °C, followed by hemicellulose decomposition and, finally, cellulose decomposition. Tyre pyrolysis has also been described elsewhere [20,22,23] and three main steps of devolatilisation are also found: a first step of low reaction rates linked to pyrolysis of tyre rubber additives; a second step with a sharp peak related to natural rubber decomposition and finally, a third step assigned to the decomposition of synthetic rubber (styrene-butadiene rubber and butyl rubber).

The aim of the thermogravimetric analysis is to assess the thermal behaviour under pyrolysis conditions of each feedstock and the biomass/waste tyre blend. The work is focused on blends lower than 20 wt.% of waste tyres since the main objective is to upgrade the liquid obtained solely from biomass pyrolysis. Fig. 2 shows the TG as well as

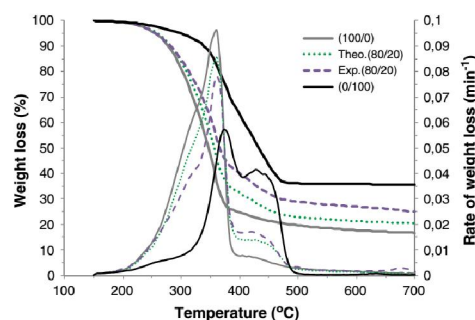


Fig. 2. TG and DTG for biomass, waste tyre and 80/20 blend. Black solid line for solely waste tyre. Grey solid line for solely biomass. Green dotted line for theoretical behaviour of the 80/20 blend and purple dashed line for experimental behaviour of the 80/20 blend.

the DTG plots for the three biomass/waste tyre samples used (100/0, 80/20 and 0/100). The theoretical values calculated for the blend as an additive reaction are also included as showed by Zhou et al. [24]. As expected, biomass devolatilisation starts at a slightly lower temperature, approximately 200 °C, than waste tyre devolatilisation. Fig. 2 also points out that the peak decomposition temperature (temperature of the maximum rate of weight loss) of the blend is similar to that obtained for biomass (around 361 °C) but lower than that found for waste tyre (372 °C).

From the thermograms, it can be established that the devolatilisation temperature window for possible interactions between both feedstock. The temperature ranges for pyrolysis of biomass and tyre overlap at temperatures from 250 to 500 °C. Thus, radicals released during the pyrolysis process could coexist in this temperature range and interactions between them are likely to occur. These interactions could produce variations among the characteristics of the pyrolysis products, such as leading to a single phase liquid fuel with improved properties. In fact, some differences can be observed when comparing the experimental and the theoretical curves. The experimental and theoretical weight loss curves are similar until 300 °C, whereas mostly biomass pyrolysis takes place. From this temperature the experimental curve of weight loss lies over the theoretical one, increasing the difference up to 400 °C and slightly decreasing at higher temperatures. Secondary reactions produced from interactions among radicals seem to increase the fraction of solid remaining for the blend sample likely due to the adsorption of these volatile compounds on its porosity as shown elsewhere [20].

The facts described above are more accurately observed in the rate of weight loss. The experimental curve is lower than the theoretical one from 250 to 375 °C, when the rate of weight loss of the tyre is lower than that of the biomass. At temperatures from 375 to 500 °C the experimental rate of weight loss is higher than the theoretical one, the rate of weight loss of the tyre increases as well over the biomass curve. The complete devolatilisation of the blend finishes at approximately 500 °C, which is similar to that of the pure feedstock. Thus, lignin from biomass and natural rubber from waste tyre seem to start the degradation process. Subsequently, lignin, hemicellulose and cellulose decomposition products probably interact with pyrolysis products of both the natural rubber and the synthetic rubber from the tyre. As commented above, these interactions could lead to the formation of deposits on the porosity of the solid fraction that consequently decrease the rate of weight loss compared to that of the pure components. Finally, the remaining lignin, the deposits and the residual components of the waste tyre, styrene-butadiene and butyl rubber (synthetic rubber) decompose up to 500 °C, increasing the rate of weight loss. Therefore, 500 °C seems to be an adequate temperature both to ensure the interaction between the biomass and the waste tyre pyrolytic radicals and to achieve a complete conversion of both feedstocks. This value is in agreement with results reported by Cao et al. [15].

3.2. Product yields from fixed bed reactor

Product yields from co-pyrolysis of biomass and waste tyres conducted in the fixed bed reactor are shown in Fig. 3. The pyrolysis product yields are the average of three repetitions with a relative error lower than 2%. Liquid yields of 50.0 ± 0.9 wt.% and 47.6 ± 0.7 wt.% are obtained for feedstock consisting of merely biomass and waste tyres, respectively. In-between values of liquid yields are obtained when co-pyrolysis of biomass and waste tyres is performed, 48.5 ± 0.7 wt.% and 48.0 ± 0.8 wt.%, for 90/10 and 80/20, respectively. It is noteworthy that a single liquid phase is obtained for all the biomass/waste tyre blends. In addition, liquid yields are marginally lower than the theoretical values obtained. By comparing the theoretical and experimental values for both the liquid and gas yields (see Fig. 3), it can be highlighted that the formation of non-condensable gas is favoured versus liquids during the co-pyrolysis process, leading to gas yields slightly higher than the theoretical ones. Regarding the char yield, total conversion is obtained for biomass (100/0) and waste tyre (0/100) pyrolysis since char yield

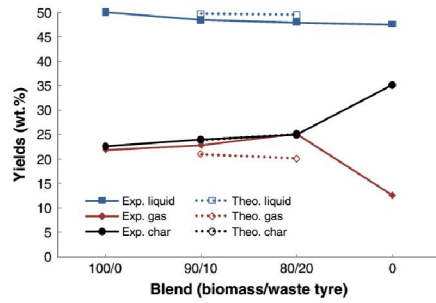


Fig. 3. Product yields produced in the fixed bed reactor. Solid lines for experimental results and dashed lines for theoretical values; ■ in blue for experimental liquid yield, □ in blue for theoretical liquid yield; ◆ in red for experimental gas yield, ◇ in red for theoretical gas yield; • in black for experimental char yield, ○ in black for theoretical char yield.

values closely resemble the sum of the fixed carbon and the ash content. In addition, there is a clear tendency showing an increase of the amount of char when the tyre proportion of the feedstock increases. This is due to the lower proportion of volatile matter and the higher percentage of fixed carbon (by the carbon black added in the tyre manufacture) present in the waste tyres compared to the forestry biomass. Moreover, it can be concluded that total conversion is also reached for the biomass and waste tyre blends since no differences are obtained between the experimental and theoretical values.

3.3. Product yields from auger reactor

Fig. 4 shows the results obtained from the auger reactor pilot plant. As mentioned earlier, the pyrolysis product yields are the average of three repetitions leading to a relative error lower than 3%. Again, a single liquid phase is obtained, which is a very remarkable result. The same tendency observed in the fixed bed reactor regarding the char yield occurs in the auger reactor, although higher char yields are obtained overall. In pyrolysis, the highest feedstock conversion is achieved when the char yield matches that of the non-volatile matter of the feedstock (fixed carbon plus the ash content). For the solely biomass pyrolysis, a difference of only 4.4 points between the char yield and the sum of

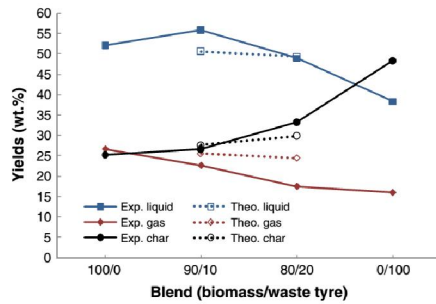


Fig. 4. Product yields produced in the auger reactor. Solid lines for experimental results and dashed lines for theoretical values; ■ in blue for experimental liquid yield, □ in blue for theoretical liquid yield; ◆ in red for experimental gas yield, ◇ in red for theoretical gas yield; • in black for experimental char yield, ○ in black for theoretical char yield.

the fixed carbon and the ash content is attained, indicating almost total conversion of the forestry biomass. In addition, a liquid yield (52.0 ± 1.3 wt.%) comparable to other studies previously reported in the literature is obtained [19]. However, it can be observed for merely waste tyre pyrolysis that the char yield (48.3 ± 1.0 wt.%) is significantly higher than that reported in other works (around 40.0 wt.%) where total waste tyre conversion is reached [10,17]. In addition, this char yield is considerably higher than the sum of the fixed carbon and the ash content (35.8 wt.%, see Table 2). Thus, it can be stated that the waste tyre conversion is not totally achieved under these experimental conditions. Accordingly, lower liquid yield (38.3 wt.% \pm 0.8 wt.%) compared with former studies carried out in the same plant using waste tyre [18] is achieved. Although these experimental conditions are not optimal for solely waste tyre pyrolysis, it is worth commenting that the use of a higher reaction temperature for biomass/waste tyre blend processing is ruled out since these experimental conditions would favour the occurrence of undesired secondary reactions as thermal cracking, increasing the water content and decreasing the liquid yield, as shown elsewhere for solely biomass pyrolysis in this type of reactor [19]. Therefore, the reaction temperature is fixed at 500 °C. Unfortunately, longer residence times as those used in the fixed bed, which could lead to higher feedstock conversion, could not be implemented due to the intrinsic system characteristics.

For the biomass/waste tyre blends, it can be observed that the higher the tyre proportion, the higher the char yield. In addition, unlike the results obtained in the fixed bed reactor, there are some differences between the experimental and the theoretical values. Whilst the theoretical char yield for the blend 90/10 (27.6 wt.% \pm 0.6 wt.%) is comparable to that of the experimental one (26.7 ± 0.7 wt.%), the theoretical value for the blend 80/20 (29.9 wt.% \pm 0.6 wt.%) is lower than that of the experimental one (33.3 ± 0.8 wt.%). This fact could be related to the promotion of secondary reactions between the waste tyre and biomass radicals, leading to char formation. Moreover, it can be observed that the liquid yield decreases with the tyre proportion in the blend. The highest liquid yield is found for the 90/10 blend (56.0 ± 1.6 wt.%), which is remarkably higher than that for both the yield obtained in the fixed bed reactor (48.5 ± 0.7 wt.%) and the theoretical value (50.6 wt.% \pm 1.3 wt.%). In addition, this value is higher than that obtained for the pyrolysis of solely biomass. This result suggests a synergetic effect towards the production of bio-oils between both feedstocks at those experimental conditions, which could be again related to the promotion of interactions between biomass and waste tyre radicals leading to the formation of bio-oil. A different behaviour is observed for the 80/20 blend. In this case, the liquid yield is comparable to that obtained for the fixed bed (48.0 ± 0.8 wt.%) and to the theoretical value (49.2 wt.% \pm 1.2 wt.%). As the char yield obtained is remarkably higher than the theoretical value, it can be stated again that the presence of a higher proportion of waste tyre in the blend is likely to increase the probability of radical interactions, promoting the formation of char instead of bio-oil. In agreement with these results, it is obtained that gas yields decrease with increasing waste tyre proportion in the blend, this effect being more apparent for the 80/20 blend. In addition, it is also observed that the theoretical values are higher than the experimental ones, which again shows that the addition of waste tyres to the pyrolysis process promotes the occurrence of radical interactions. It can be concluded that although the presence of waste tyre in the blend is promoting the interaction of pyrolysis radicals towards bio-oil production, the proportion of waste tyre in the blend should be kept low since char formation could be increased, as observed for the 80/20 blend.

3.4. Product characterisation

3.4.1. Liquid characterisation

As mentioned previously, no phase separation is evidenced in the liquid fraction for all the blends considered in both reactors. According

to Chiaramonti et al. [25] water content higher than 30 wt.% leads to phase separation, forming two phases with different properties. Multi-phase liquids can be due to high moisture content in the feedstock as well as to the chemical composition of the original biomass feedstock [5]. The water present in bio-oils, when lower than 30 wt.%, is usually miscible with the oligomeric lignin-derived components because of the solubilizing effect of other polar hydrophilic compounds [1]. As shown in Figs. 5 and 6, the water content in the liquid fractions for both reactors is lower than 30 wt.%, which explains the formation of a single phase bio-oil for the solely biomass pyrolysis experiment. Additionally, it should be highlighted that since biomass bio-oils and tyre pyrolytic oils are not miscible even at low waste tyre bio-oil ratios, it can be assumed that radical interaction during the pyrolysis reaction leads to a new bio-oil that avoids phase separation.

Generally speaking, the properties of the liquid produced in the fixed bed reactor (Fig. 5) show a slight decrease in both the water content and TAN, compared to those obtained solely with biomass. In addition, pH and calorific value increase whilst the O content decreases (Table 3). This suggests a positive effect on these properties when the waste tyre content increases in the blend. However, the improvement obtained for all these properties is lower than that expected from the pure feedstock pyrolysis. As shown in Fig. 5, the experimental values for these properties are poorer than the hypothetical theoretical ones. This fact could be related to the intrinsic characteristics of the fixed bed reactor. Reaction radicals are slowly released and quickly evacuated from the reactor, which decreases the probability of interactions between biomass and waste tyre radicals. It is worth commenting that some radical interactions are still taking place since a single phase is obtained whilst biomass bio-oils and tyre pyrolytic oils are not miscible even at low waste tyre bio-oil ratios.

On the other hand, experimental results from the auger reactor reveal a remarkable upgrading for some liquid properties. Thus, a positive interaction between both feedstocks seems to take place resulting in upgraded properties such as lower TAN, lower density, higher pH, higher calorific value and lower oxygen content (see Fig. 6, Table 4). In addition, the experimental values for these properties (except for pH and oxygen content), are better than the theoretical ones, showing a synergetic effect.

As shown in Fig. 6, after waste tyre addition TAN decreases from 97.0 to 75.1 and to 71.1 mg KOH/g for the 90/10 and 80/20 blends, respectively. Accordingly, pH values slightly increase from 2.3 to 2.5. As pointed out by Bhattacharya et al. [26], pH values mainly reflect the presence of carboxylic acids, such as formic, acetic and propanoic acids, generated due to cellulose and hemicellulose pyrolytic degradation, whilst TAN gives a better tendency about the amount of acidic compounds present in the liquid. It is worth commenting that although a 80/20 blend leads to lower TAN values, the synergetic effect is more apparent for the 90/10 blend. In agreement with these results, it can be observed in Table 5 that the area ratios of acidic compounds identified by GC/MS is always reduced after the addition of waste tyres and that the positive effect is relatively higher for the 90/10 blend. Against this background, it should be pointed out that even though acidity is improved and the concentration of these compounds is reduced, a further bio-oil upgrading should be performed for its application as fuel in standard engines, where a value lower than 10 is accepted in order to avoid corrosiveness problems and deposit formation [27].

Remarkably, LHV is the property with the major upgrading since it changes from 14.9 to 19.0 and to 25.0 MJ/kg for the 90/10 and 80/20 blends, respectively. Thus, it shows an increase up to 27% and to 70%, respectively. Albeit a synergetic effect is observed for both blends, this effect is more significant for the 80/20 blend. A noteworthy fact is that a remarkably higher LHV is achieved despite this bio-oil's having a higher water content than that theoretically expected. Higher LHV could lead to substantial higher thermal efficiencies than bio-oil from solely biomass, when used as fuel in modified internal combustion engines. According to Yang et al. [28], the heating value has a major effect on

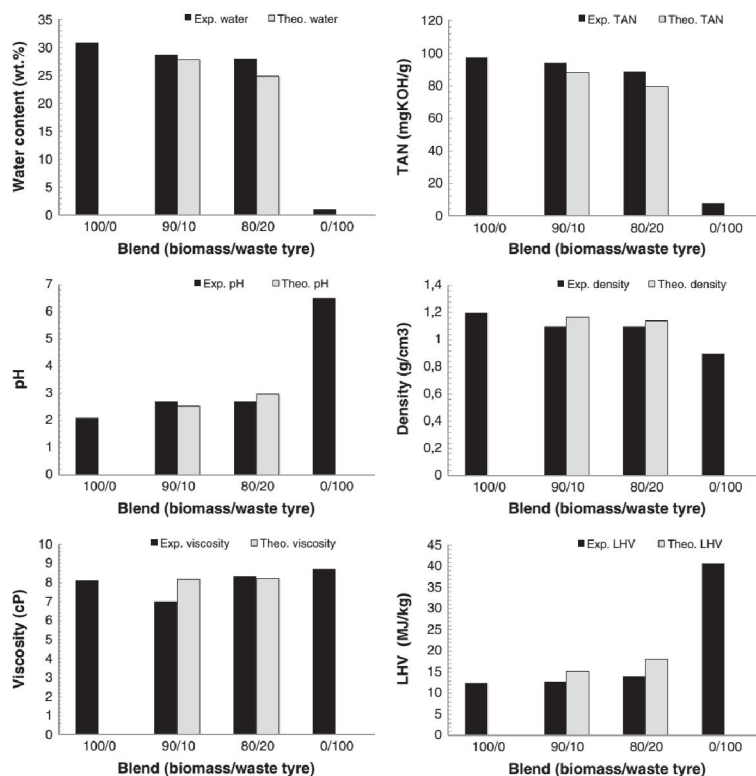


Fig. 5. Some properties of the liquid fraction produced in the fixed bed reactor. Black colour for experimental values; grey colour for theoretical values.

engine thermal efficiency and power output. An increase in the heating value of a fuel will increase the engine power output for the same fuel consumption rate given the increase of both thermal input and efficiency.

Moreover, it is found that the C and H contents in the liquid gradually increase with the proportion of waste tyres in the feedstock, whilst the O content decreases (Table 4), supporting the data obtained for the calorific value. Table 4 also shows that the experimental C and H contents are poorer than those theoretically expected. A higher water content than that theoretically expected in the bio-oil could explain this fact. The water in the bio-oil comes mainly from water in the biomass and dehydration during pyrolysis. Since water in the biomass is comparable for all the experiments, it can be assumed that the addition of waste tyre to the feedstock blend also promotes dehydration reactions, this effect being more apparent at higher waste tyre ratios. It can be assumed that the presence of some additives in the waste tyres, such as CaO [29], favours dehydration reactions. Density also decreases from 1.2 to 1.1 g/cm³ as the waste tyre increases in the blend. However, these values are still higher than those found in standard fuels such as distillate marine fuels (0.89–0.90 g/cm³) and residual fuels (around 1.0 g/cm³) as found in standard ISO 8217.

Regarding viscosity, results disagree with the behaviour theoretically expected. The viscosity increases as the tyre ratio increases in the

blend, since for solely waste tyre the lowest value is found. Again, this result suggests that waste tyre radicals released in the auger reactor favour radical interactions, leading to the formation of higher molecular weight organic compounds, which, in turn, increase the viscosity of the liquid fraction. Unfortunately, this assumption could not be confirmed by GC/MS analysis since compounds heavier than methylphenanthrene could not be analysed.

Representative bio-oil samples of the four feeding blends obtained in the auger reactor (100/0, 90/10, 80/20 and 0/100 of biomass/waste tyre blends) are also analysed by means of qualitative GC/MS using 1-octanol as internal standard. A total of 180 compounds are identified, of which 75 belonged to the 100% biomass samples and 115 to the 100% waste tyre sample. Table A1 in the supplementary data shows the identified compounds with their area ratio (average of the compound area divided by the area of the internal standard) for all the blends. It can be observed that new compounds are not formed during the co-pyrolysis process of biomass/waste tyre blends compared to the pyrolysis of the pure feedstock. In addition, all the compounds detected in the pyrolysis of solely biomass are present in the blend samples whilst only ten compounds detected during the pyrolysis of solely waste tyre are also identified in the blend samples. These ten compounds (from highest to lowest abundance) are limonene; p-xylene; toluene; 1,2,3-trimethylbenzene; 1-ethyl-4-methylbenzene; 1,3,5-

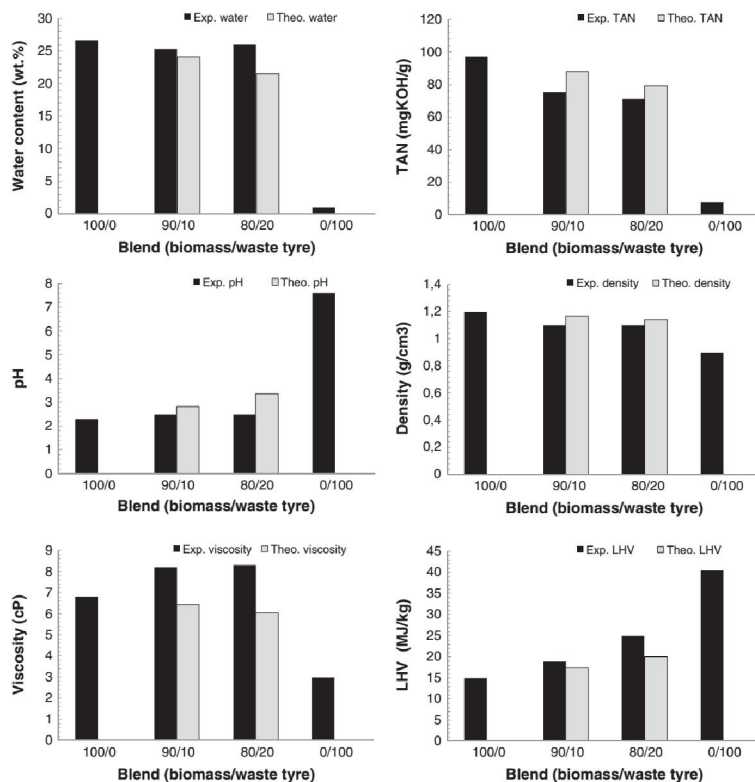


Fig. 6. Some properties of the liquid fraction produced in the auger reactor. Black colour for experimental values; grey colour for theoretical values.

Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene; 1,3-dimethylbenzene; benzene; 1,3-cyclopentadiene; and 1-methyl-1,4-cyclohexadiene. Therefore, it can be concluded that the addition of low amounts of waste tyre to the feedstock blend only slightly alters the nature of the bio-oil although an upgraded bio-oil is obtained. Thus, the main compounds present in the biomass and waste tyre blends (above 3 of the area ratio) are mainly levoglucosan, furfural, phenols, acids, esters, aldehydes, ketones and limonene (see Table 5). During pyrolysis of holocellulose (hemicellulose and cellulose), two competing pyrolytic pathways are mainly responsible for its primary decomposition, depolymerisation and pyrolytic ring

scission. Depolymerisation process forms various anhydrosugars (mainly levoglucosan), furans and other products [30]. As shown in Table 5, the levoglucosan area ratio is only slightly reduced with increasing waste tyre in the feedstock blend. Thus, although it cannot be completely ruled out, it seems that secondary reactions between primary holocellulose decomposition products and waste tyre radicals are unlikely to take place. In agreement with this, aldehydes and ketones, which are the main products formed from the pyrolytic ring scission of holocellulose, are reduced according to the proportion of waste tyre added to the blend. Area ratios of both, aldehydes and

Table 3
Ultimate analysis of the liquid fraction produced in the fixed bed reactor.

Element	100/0		90/10		80/20		0/100	
	E.V.	E.V.	T.V.	E.V.	T.V.	E.V.	T.V.	E.V.
C (wt.%) ^a	36.3	36.6	41.4	40.2	46.5	87.1		
H (wt.%) ^{ab}	8.1	8.1	8.4	8.2	8.6	10.8		
N (wt.%) ^a	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5		
S (wt.%) ^a	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.8		
O (wt.%) ^c	55.3	54.9	49.9	51.3	44.4	0.8		

E.V.: experimental values; T.V.: theoretical values.

^a As received.

^b Includes the hydrogen from water.

^c By difference.

Table 4
Ultimate analysis of the liquid fraction produced in the auger reactor.

Element	100/0		90/10		80/20		0/100	
	E.V.	E.V.	T.V.	E.V.	T.V.	E.V.	T.V.	E.V.
C (wt.%) ^a	38.8	41.2	43.6	44.5	48.4	86.9		
H (wt.%) ^{ab}	6.5	6.9	7.0	7.8	7.4	11.1		
N (wt.%) ^a	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.8		
S (wt.%) ^a	0.0	0.2	0.1	0.4	0.1	0.7		
O (wt.%) ^c	54.3	51.2	48.9	46.8	43.5	0.5		

E.V.: experimental values; T.V.: theoretical values.

^a As received.

^b Includes the hydrogen from water.

^c By difference.

Table 5
Composition of the bio-oil produced in the auger reactor.

Compound	100/0	90/10	80/20	0/100
Furfural	3.30	2.71	2.08	–
Levoglucoosan	25.58	24.57	22.96	–
Ketones	44.91	40.8	36.31	–
Aldehydes	12.20	11.18	10.18	–
Alcohols	0.46	0.45	0.45	–
Acids	26.79	23.39	22.66	–
Esters	4.30	4.15	3.69	–
Phenols	37.36	30.49	24.12	–
Limonene	–	3.95	4.01	19.89
BTX	–	1.74	1.48	16.90
Paraffins	–	–	–	4.49
Olefins	–	0.35	0.23	17.69
Aromatics	–	3.23	3.23	47.90
Naphthenics	–	0.60	0.50	64.90

Proportion of the compound families are calculated as the sum of the area ratios shown in Table A1 (supplementary data).

ketones, are reduced around 10% and around 20% for the 90/10 and 80/20 blends, respectively. Particular attention should be paid to the aldehydes since they pose a big threat to the stability of the crude bio-oil [31]. Secondary degradation reactions may occur, since phenolic compounds tend to polymerize with aldehydes under acidic conditions [32]. Therefore, it can be highlighted that the relative content of the aldehydes is decreased after waste tyre addition, which is beneficial for improving the stability of bio-oils. On the other hand, phenolic compounds are originated from the decomposition of lignin [30,33,34]. In addition to their influence on the bio-oil instability, it is well-known that the lignin-derived products are mainly responsible for the high molecular weight and viscosity of bio-oils and thus, one of the aims of any upgrading process is to remove these compounds. It can be observed in Table 5 that the area ratio of these compounds is significantly decreased for the biomass/waste tyre blends, this being decreased about 20% and about 40% for the 90/10 and 80/20 blends, respectively. Thus, a synergic effect towards phenolic compounds removal is taking place. Since experimental gas yields are lower than the theoretical values for the biomass/waste tyre blends and the concentration of aromatic compounds is not affected by the amount of waste tyre in the feedstock, it can be assumed that phenol precursors are likely interacting with waste tyre radicals to form heavier liquid compounds or char, depending on the amount of waste tyre added to the biomass feedstock. Therefore, it can be observed that the addition of waste tyres to the feedstock blend significantly decreases the amount of aldehydes and phenolic compounds, which is beneficial for improving the stability of the new bio-oils. Indeed, the viscosity of the biomass/waste tyre blends was measured after six months and no significant changes were detected. Therefore, it can be concluded that the addition of waste tyres to the biomass feedstock in an auger reactor is a potential way for upgrading the quality of bio-oils. However, the reactor size and process conditions should be optimised so that interactions between waste tyre and biomass radicals could be tuned to promote bio-oil production even at high waste tyre contents in the feedstock.

3.4.2. Char characterisation

No major differences are found regarding the reactor effect on the calorific value of the char. The LHV of char obtained from both reactors is around 30 MJ/kg. This high energy content could be very attractive for combustion processes since LHV is higher than that found in some coals used for power generation and/or thermal applications [35].

3.4.3. Non-condensable gas characterisation

Generally speaking, a similar trend can be noticed in both facilities. As expected, the concentration of heavier hydrocarbons and hydrogen of the gas fraction produced in both reactors increases as the amount of waste tyre increases in the feed (Table 6). Similarly, H₂S concentration increases

Table 6
Gas composition produced in both fixed bed and auger reactor in free basis of N₂ and O₂.

Gas (vol.%)	Fixed bed reactor				Auger reactor			
	100/0	90/10	80/20	0/100	100/0	90/10	80/20	0/100
H ₂	2.3	2.4	3.4	13.4	1.9	2.4	3.6	12.0
CO	43.9	40.9	36.2	12.0	42.6	40.6	37.1	20.0
CO ₂	41.8	41.3	35.8	8.2	42.1	42.3	40.0	8.0
CH ₄	9.6	9.9	14.7	7.6	10.6	9.6	10.7	7.4
C ₂ H ₄	0.9	1.4	1.7	10.7	0.8	1.1	2.0	10.7
C ₂ H ₆	0.9	1.4	1.9	7.8	0.9	1.2	1.8	2.4
C ₃ H ₆	0.6	1.4	2.0	9.6	0.9	1.3	1.8	3.4
C ₃ H ₈	0.0	0.1	0.4	1.6	0.1	0.2	0.3	9.1
C ₄ H ₁₀	0.0	1.0	3.7	28.9	0.0	1.1	2.7	24.9
H ₂ S	0.0	0.2	0.3	1.2	0.0	0.2	0.3	1.4
LHV (MJ/Nm ³)	11.4	15.3	20.5	66.0	12.1	13.8	17.5	59.4

with the waste tyre ratio in the blend, given its higher concentration of S (Table 2). In contrast, CO and CO₂ decrease proportionally as the proportion of waste tyre increases. It is worth pointing out that the incorporation of waste tyre to the feeding blend leads to the formation of heavier hydrocarbons, such as C₃H₆ and C₄H₁₀. As a consequence, the LHV increases with the waste tyre ratio in the blend. For the 80/20 blend, this value is 20.5 MJ/Nm³ when the process is conducted in the fixed bed reactor and 17.5 MJ/Nm³ when the process is performed using the auger reactor. This value is remarkably higher than that found for merely biomass pyrolysis (12–13 MJ/Nm³), and hence, can likely contribute to the energy demand for driving the co-pyrolysis process.

4. Conclusions

Pyrolysis has been performed in a fixed bed reactor and in an auger reactor pilot plant. In both systems it has been observed that the addition of waste tyres to the biomass feedstock improves the bio-oil properties and, remarkably, one phase is obtained. It has been found that bio-oils with improved properties are attained for the auger reactor and even a synergetic effect is observed for some of them. Radical interactions between waste tyres and biomass pyrolysis products can promote the formation of a stable bio-oil with upgraded properties.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.015>.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Aragon Regional Government (DGA) and the Caixa Bank for financial support (Project GA-LC-015/2011). The authors also thank MINECO and FEDER funds for providing partial support for this work (project CTQ2012-37984-C02-01). Juan D. Martínez thanks the Fundación Carolina for his fellowship as well as the Enlaza-Mundos Program. Part of the research carried out at UAB has been funded by MICINN (CTQ2009-13873).

References

- [1] A. Oasmaa, S. Czernik, Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users, *Energy & Fuels* 13 (1999) 914–921.
- [2] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oils, *Energy & Fuels* 18 (2004) 590–598.
- [3] D. Mohan, C.J. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy & Fuels* 20 (2006) 848–889.
- [4] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy* 38 (2012) 68–94.
- [5] A. Oasmaa, C. Peacocke, A guide to physical property characterisation of biomass derived fast pyrolysis liquids, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland, 2001. VTT Publication No. 450, 2001.
- [6] A. Oasmaa, E. Huoppala, J.F. Selin, S. Gust, Y. Solantausta, Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of product quality by solvent addition, *Energy amp; Fuels* 18 (2004) 1578–1583.
- [7] A. Oasmaa, E. Leppämäki, P. Koponen, J. Levander, A. Tapola, Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids. Application of standard fuel oil analysis, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland, 1997. VTT Publication No. 306, 1997.

- [8] E. Taarning, C.M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S.I. Andersen, C.H. Christensen, Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals, *Energy and Environmental Science* 4 (2011) 793–804.
- [9] M. Ikura, M. Stanculescu, E. Hogan, Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass and Bioenergy* 24 (2003) 221–232.
- [10] J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral, Waste tyre pyrolysis – a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23 (2013) 179–213.
- [11] M.R. Islam, H. Hanitu, M.R.A. Beg, Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste, *Fuel* 87 (2008) 3112–3122.
- [12] C. İlkılıç, H. Aydın, Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in diesel engine, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1129–1135.
- [13] O. Doğan, M.B. Çelik, B. Özdaylan, The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions, *Fuel* 95 (2012) 340–346.
- [14] J.D. Martínez, J. Rodríguez-Fernández, J. Sánchez-Valdepeñas, R. Murillo, T. García, Performance and emissions of an automotive diesel engine using a tire pyrolysis liquid blend, *Fuel* 115 (2014) 490–499.
- [15] Q. Cao, L. Jin, W. Bao, Y. Lv, Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 337–342.
- [16] P. Rutkowski, Influence of zinc chloride addition on the chemical structure of bio-oil obtained during co-pyrolysis of wood/synthetic polymer blends, *Waste Management* 29 (2009) 2983–2993.
- [17] E. Aylón, A. Fernández-Colino, M.V. Navarro, R. Murillo, T. García, A.M. Mastral, Waste tire pyrolysis: comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 4029–4033.
- [18] E. Aylón, A. Fernández-Colino, R. Murillo, M.V. Navarro, T. García, A.M. Mastral, Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor, *Waste Management* 30 (2010) 1220–1224.
- [19] N. Puy, R. Murillo, M.V. Navarro, J.M. López, J. Rieradevall, G. Fowler, I. Aranguren, T. García, J. Bartroli, A.M. Mastral, Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor, *Waste Management* 31 (2011) 1339–1349.
- [20] R. Murillo, E. Aylón, M.V. Navarro, M.S. Callén, A. Aranda, A.M. Mastral, The application of thermal processes to valorise waste tyre, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 143–147.
- [21] M.V. Navarro, R. Murillo, A.M. Mastral, N. Puy, J. Bartroli, Application of the distributed activation energy model to biomass and biomass constituents devolatilization, *AIChE Journal* 55 (2009) 2700–2715.
- [22] P.T. Williams, S. Besler, Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components, *Fuel* 14 (1995) 1277–1283.
- [23] J. Yang, C. Roy, A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers, *Thermochimica Acta* 288 (1996) 155–168.
- [24] L. Zhou, Y. Wang, Q. Huang, J. Cai, Thermogravimetric characteristics and kinetics of plastic and biomass blends co-pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 963–969.
- [25] D. Chiamonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta, Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1056–1086.
- [26] P. Bhattacharya, P.H. Steele, E.B.M. Hassan, B. Mitchell, L. Ingram, C.U. Pittman Jr., Wood/plastic co-pyrolysis in an auger reactor: chemical and physical analysis of the products, *Fuel* 88 (2009) 1251–1260.
- [27] D.R. Daugaard, K. Gong, A. Platon, S.T. Jones, Process for producing high quality pyrolysis oil from biomass, US Patent 2012/0108860 A1 [accessed 09.01.2013].
- [28] Y. Yang, J.C. Brammer, M. Ouadi, J. Samanya, A. Hornung, H.M. Xu, Y. Li, Characterisation of waste derived intermediate pyrolysis oils for use as diesel engine fuels, *Fuel* 103 (2013) 247–257.
- [29] 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.
- [30] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 3190–3202.
- [31] M.R. Djokic, T. Dijkmans, G. Yildiz, W. Prins, K.M. Van Geem, Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography, *Journal of Chromatography A* 1257 (2012) 131–140.
- [32] J.N. Murwanashyaka, H. Pakdel, C. Roy, Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch-derived biomass to monitor the evolution of phenols, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60 (2011) 219–223.
- [33] E.M. Hassan, F. Yu, L. Ingram, P. Steele, The potential use of whole-tree biomass for bio-oil fuels, *Energy Source Part A* 31 (2009) 1829–1839.
- [34] A. Oasmaa, E. Kuoppala, Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel, *Energy & Fuels* 17 (2003) 1075–1084.
- [35] S.W. Parr, The classification of coal, *Industrial and Engineering Chemistry* 14 (1922) 919–922.

Table A. Compounds identified in the blend samples (m/z: mass-to-charge ratio; RT: Retention time; AR: Area ratio; %RSD: Percentage of relative standard deviation)

Id	Compound	m/z	Molecular formula	RT (min)	Blend (biomass/waste tyre)							
					100/0		90/10		80/20		0/100	
					AR	%RSD	AR	%RSD	AR	%RSD	AR	%RSD
1	Acetic acid methyl ester	43	C3H6O2	9.83	4.01	2.96	3.83	2.26	3.36	2.32	-	-
2	Formic acid	46	CH2O2	10.09	2.27	2.18	1.86	3.61	1.65	1.01	-	-
3	1,3-Cyclopentadiene	66	C5H6	10.3	-	-	0.09	4.54	0.10	1.12	0.38	2.17
4	2-Propen-1-ol	57	C3H6O	10.97	0.46	5.85	0.45	4.53	0.45	1.76	-	-
5	Hydroxyacetaldehyde	31	C2H4O2	11.06	9.67	7.78	9.74	14.26	8.04	3.29	-	-
6	Cyclopentene	67	C5H8	11.15	-	-	-	-	-	-	0.15	1.35
7	1,2-Dichloroethene	61	C2H2Cl2	11.22	-	-	-	-	-	-	0.98	1.73
8	3-Methyl-1-pentene	69	C6H12	11.31	-	-	-	-	-	-	0.10	0.44
9	2,3-Butanedione	43	C4H6O2	11.71	3.31	4.42	2.80	4.03	2.07	1.34	-	-
10	2-Methylpentane	43	C6H14	11.78	-	-	-	-	-	-	0.06	1.49
11	(E)-4-Methyl-2-pentene	69	C6H12	11.81	-	-	-	-	-	-	0.14	1.36
12	2-Methyl-1,4-pentadiene	67	C6H10	11.87	-	-	-	-	-	-	0.08	1.61
13	2-Butanone	43	C4H8O	12.27	0.96	5.97	0.73	4.48	0.51	2.83	-	-
14	3-Methylpentane	57	C6H14	12.45	-	-	-	-	-	-	0.03	6.35
15	2-Methyl-1-pentene	56	C6H12	12.68	-	-	-	-	-	-	0.20	3.29
16	Trichloromethane	83	CHCl3	13.48	-	-	-	-	-	-	0.22	0.34
17	(Z)-4-Methyl-2-pentene	69	C6H12	13.72	-	-	-	-	-	-	0.94	1.57
18	3-Methylcyclopentene	67	C6H10	14.1	-	-	-	-	-	-	0.15	3.82
19	Acetic acid	60	C2H4O2	14.3	21.16	5.85	19.73	1.88	18.45	3.24	-	-
20	3-Hexyne	67	C6H10	14.31	-	-	-	-	-	-	0.04	3.75
21	Methyl propionate	57	C4H8O2	14.4	0.49	6.35	0.47	1.97	0.35	1.51	-	-
22	3-Methyl-2-pentene	69	C6H12	14.54	-	-	-	-	-	-	0.62	1.94

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

23	Methylcyclopentane	56	C6H12	15.05	-	-	-	-	-	-	-	0.23	3.24
24	2,4-Dimethylpentane	57	C7H16	15.23	-	-	-	-	-	-	-	0.10	2.07
25	1,3-Hexadiene	67	C6H10	15.35	-	-	-	-	-	-	-	0.42	1.81
26	1,4-Cyclohexadiene	79	C6H8	15.55	-	-	-	-	-	-	-	1.60	1.79
27	1-Hydroxy-2-propanone	43	C3H6O2	15.63	20.07	4.64	19.62	4.86	17.71	2.79	-	-	-
28	5-Methyl-1,3-cyclopentadiene	79	C6H8	15.8	-	-	-	-	-	-	-	1.33	1.25
29	2-Methyl-1,3-pentadiene	67	C6H10	16.08	-	-	-	-	-	-	-	0.41	4.05
30	3-Methyl-2-butanone	86	C5H10O	16.1	0.04	7.90	0.03	4.11	0.02	6.48	-	-	-
31	2,4-Dimethyl-1-pentene	56	C7H14	16.4	-	-	-	-	-	-	-	0.23	2.66
32	2,4-Hexadiene	67	C6H10	16.48	-	-	-	-	-	-	-	0.51	0.90
33	2,2-Dimethoxypropane	73	C5H12O2	16.53	0.38	3.56	0.38	4.87	0.32	3.30	-	-	-
34	3-Methylcyclopentene	67	C6H10	16.64	-	-	-	-	-	-	-	1.41	1.15
35	Benzene	78	C6H6	16.74	-	-	0.05	4.79	0.05	1.39	0.51	2.65	-
36	4,4-Dimethyl-2-pentene	55	C7H14	17.01	-	-	-	-	-	-	-	0.91	0.31
37	3-Penten-2-one	69	C5H8O	17.11	0.15	3.76	0.11	3.63	0.05	3.44	-	-	-
38	2,3-Dimethyl-1-pentene	41	C7H14	17.31	-	-	-	-	-	-	-	0.03	2.57
39	Cyclohexane	56	C6H12	17.49	-	-	-	-	-	-	-	0.10	2.09
40	1,3-Cyclohexadiene	79	C6H8	17.7	-	-	-	-	-	-	-	0.29	0.58
41	4-Methyl-1-hexene	57	C7H14	17.81	-	-	-	-	-	-	-	0.09	1.42
42	4-Methyl-2-hexene	69	C7H14	17.98	-	-	-	-	-	-	-	0.13	3.06
43	2-Pentanone	86	C5H10O	18.12	0.04	3.15	0.03	3.14	0.02	4.55	-	-	-
44	2-Methyl-3-pentene	57	C6H12O	18.6	-	-	0.19	2.19	0.13	3.28	-	-	-
45	Cyclohexene	67	C6H10	18.82	-	-	-	-	-	-	-	0.58	1.33
46	3-Hydroxy-2-butanone	45	C4H8O2	19.43	0.20	5.69	0.18	1.75	0.18	2.73	-	-	-
47	1,3,-Dimethylcyclopentane	70	C7H14	19.51	-	-	-	-	-	-	-	0.05	1.96
48	2-Methyl-1-hexene	56	C7H14	19.79	-	-	-	-	-	-	-	0.13	2.62
49	4-Methyl-1,4-hexadiene	81	C7H12	19.91	-	-	-	-	-	-	-	0.08	3.99
50	1,2-Dimethylcyclopentane	70	C7H14	20	-	-	-	-	-	-	-	0.24	0.97
51	2,2,3,3,-Tetramethylbutane	57	C8H18	20.12	-	-	-	-	-	-	-	0.63	1.62
52	Propionic acid	74	C3H6O2	20.57	1.09	3.68	1.00	2.30	0.96	5.05	-	-	-
53	2,4-Dimethyl-1,3-pentadiene	81	C7H12	20.98	-	-	-	-	-	-	-	0.96	2.29
54	2,3-Dimethyl-1,3-pentadiene	81	C7H12	21.18	-	-	-	-	-	-	-	0.28	2.40
55	3-Methyl-2-hexene	69	C7H14	21.27	-	-	-	-	-	-	-	0.68	2.81
56	4,4-Dimethylcyclopentene	81	C7H12	21.75	-	-	-	-	-	-	-	0.05	2.50

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

57	4-Methyl-2-hexene	69	C7H14	22.01	-	-	-	-	-	-	-	0.28	0.97
58	2,4,4-Trimethyl-1-pentene	57	C8H16	22.14	-	-	-	-	-	-	-	1.73	1.65
59	1-Methyl-2-methylenecyclopentane	81	C7H12	22.59	-	-	-	-	-	-	-	0.14	3.05
60	3-Ethylcyclopentene	67	C7H12	22.84	-	-	-	-	-	-	-	0.31	1.32
61	1,1,3,-Trimethylcyclopentane	55	C8H16	23.43	-	-	-	-	-	-	-	0.05	3.31
62	3,4,4-Trimethyl-2-pentene	97	C8H16	23.8	-	-	-	-	-	-	-	1.31	3.41
63	Ethylcyclopentane	69	C7H14	24.27	-	-	-	-	-	-	-	0.10	2.64
64	1,3,5-Heptatriene	79	C7H10	24.51	-	-	-	-	-	-	-	3.47	1.65
65	1-Hydroxy-2-butanone	57	C4H8O2	24.73	2.53	9.16	2.45	6.56	2.29	2.30	-	-	-
66	1-Methyl-1,4-cyclohexadiene	94	C7H10	25.32	-	-	0.03	5.05	0.05	3.24	1.30	2.17	-
67	3,5-dimethylcyclopentene	81	C7H12	26.18	-	-	-	-	-	-	-	2.42	1.11
68	Toluene	91	C7H8	26.52	-	-	0.60	2.82	0.51	1.97	6.21	2.01	-
69	Cyclopentanone	55	C5H8O	27.12	0.30	5.10	0.26	1.46	0.22	2.36	-	-	-
70	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	81	C8H14	27.17	-	-	-	-	-	-	-	0.11	8.33
71	2-Methyl-2-heptene	69	C8H16	27.37	-	-	-	-	-	-	-	0.43	2.76
72	1-Methylcyclohexene	81	C7H12	27.67	-	-	-	-	-	-	-	0.70	2.17
73	1,2-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene	94	C7H10	27.75	-	-	-	-	-	-	-	0.16	3.06
74	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	79	C7H10	28.3	-	-	-	-	-	-	-	0.12	1.51
75	2,2,3,3-Tetramethylpentane	57	C9H20	28.41	-	-	-	-	-	-	-	2.34	0.85
76	1,3-Dimethylcyclohexane	97	C8H16	28.87	-	-	-	-	-	-	-	0.86	3.31
77	2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene	95	C8H14	29.19	-	-	-	-	-	-	-	0.23	2.82
78	1-Methyl-2-methylenecyclohexane	82	C8H14	30.91	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.89
79	2-Cyclopenten-1-one	82	C5H6O	31.06	0.87	4.29	0.74	2.87	0.67	1.83	-	-	-
80	Furfural	95	C5H4O2	31.41	3.30	6.99	2.71	2.33	2.08	3.19	-	-	-
81	1,4-Dimethylcyclohexane	55	C8H16	31.61	-	-	-	-	-	-	-	0.38	0.99
82	3,5-Dimethylcyclohexene	95	C8H14	33.36	-	-	-	-	-	-	-	2.80	2.09
83	1,4-Dimethyl-1-cyclohexene	67	C8H14	33.73	-	-	-	-	-	-	-	0.39	2.60
84	4-Ethenylcyclohexene	54	C8H12	34.05	-	-	-	-	-	-	-	0.84	2.16
85	1-(Acetyloxy)-2-propanone	43	C5H8O3	34.41	0.75	0.47	0.98	4.11	0.73	3.03	-	-	-
86	1,2-Dimethyl-1,4-cyclohexadiene	91	C8H12	35.25	-	-	-	-	-	-	-	0.05	3.40
87	2-Methoxy-1,3-dioxolane	73	C4H8O3	36.16	1.00	3.21	0.96	3.86	0.97	7.10	-	-	-
88	Ethylbenzene	91	C8H10	36.31	-	-	-	-	-	-	-	3.96	0.77
89	p-Xylene	91	C8H10	37.12	-	-	1.09	4.06	0.92	1.90	10.18	0.60	-
90	Tetrahydro-2,5-dimethoxyfuran	101	C6H12O3	37.76	0.49	1.11	0.48	2.26	0.42	5.74	-	-	-

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

91	Octa-2,4,6-triene	93	C8H12	38.11	-	-	-	-	-	-	0.57	4.05
92	3-Methyl-2-cyclopenten-one	67	C6H8O	38.95	1.36	1.07	1.08	0.90	0.72	2.65	-	-
93	Styrene	104	C8H8	38.97	-	-	-	-	-	-	4.62	1.80
94	1,3-Dimethylbenzene	91	C8H10	39.38	-	-	0.28	3.55	0.28	1.95	2.16	3.75
95	1(2-furanyl)Ethanone	95	C6H6O2	39.59	0.43	6.41	0.35	5.88	0.33	2.91	-	-
96	1,2,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclopentadiene	107	C9H14	40.55	-	-	-	-	-	-	0.65	1.66
97	1,2-Cyclopentanedione	98	C5H6O2	40.65	0.40	6.91	0.46	1.35	0.27	2.90	-	-
98	2,6-Dimethyl-1,3,6-heptatriene	91	C9H14	40.98	-	-	-	-	-	-	0.39	2.06
99	3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	67	C7H10O	42.48	0.16	3.62	0.44	3.30	0.09	0.97	-	-
100	Propanoic acid, ethyl ester	57	C5H10O2	43.73	0.29	6.32	0.32	2.00	0.33	2.08	-	-
101	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	96	C6H8O	44.19	0.44	0.08	0.34	4.09	0.33	2.24	-	-
102	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	109	C6H6O2	44.31	0.74	2.49	0.50	8.14	0.47	7.28	-	-
103	2(5H)-Furanone	111	C7H5ClO2	44.92	2.75	12.12	2.56	7.81	2.37	14.91	-	-
104	5,5-Dimethyl-2-propyl-1,3-cyclopentadiene	107	C10H16	46	-	-	-	-	-	-	2.55	2.79
105	1-Ethyl-3-methylbenzene	105	C9H12	46.13	-	-	-	-	-	-	4.16	1.90
106	1-Ethyl-4-methylbenzene	105	C9H12	46.28	-	-	0.31	9.62	0.28	9.16	4.04	2.39
107	4-Ethenyl-1,4-dimethylcyclohexene	68	C10H16	46.59	-	-	-	-	-	-	4.02	0.42
108	Phenol	94	C6H6O	47.06	1.83	2.12	1.47	2.21	1.15	1.35	-	-
109	1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene	121	C10H16	48.73	-	-	0.48	2.48	0.36	1.75	2.35	1.84
110	1,2,3-Trimethylbenzene	105	C9H12	49.1	-	-	0.46	1.57	0.41	1.17	4.39	0.63
111	1,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-, (Z)-	67	C10H18	49.53	-	-	-	-	-	-	1.84	7.20
112	3-methyl-1,2-cyclopentanedione	112	C6H8O2	50.42	3.14	0.26	2.92	4.62	2.81	1.33	-	-
113	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	67	C7H10O	51.5	0.65	1.63	0.57	2.73	0.47	1.66	-	-
114	1,2,4-Trimethylbenzene	105	C9H12	51.66	-	-	-	-	-	-	5.70	2.74
115	1-Methyl-3-(1-methylethyl)benzene	119	C10H14	51.89	0.25	1.24	0.19	1.49	0.62	1.26	-	-
116	p-Cymene	119	C10H14	52	-	-	-	-	-	-	10.21	3.10
117	1-Methyl-4-isopropylcyclohexene	95	C10H18	52.49	-	-	-	-	-	-	1.67	3.92
118	Limonene	68	C10H16	52.77	-	-	3.95	1.35	4.01	0.63	19.89	0.65
119	2-Methylphenol	108	C7H8O	53.44	1.10	2.97	0.89	1.24	0.61	2.53	-	-
120	2,4,4-Trimethyl-2-pentene	97	C8H16	53.86	-	-	-	-	-	-	5.69	1.33
121	Acetophenone	105	C8H8O	53.93	1.65	2.18	0.29	5.46	0.41	3.75	-	-
122	1-Methyl-3-propylbenzene	105	C10H14	54.24	-	-	-	-	-	-	1.32	2.47
123	2-Ethyl-1,4-dimethylbenzene	119	C10H14	54.8	-	-	-	-	-	-	1.62	1.40
124	4-Methylphenol	107	C7H8O	55.13	2.33	1.49	2.00	4.30	1.50	1.63	-	-

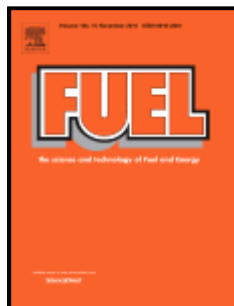
ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

125	Disulfide, bis(1,13,3-tetramethylbutyl)	57	C16H34S2	55.86	-	-	-	-	-	-	1.10	1.29
126	2-Methoxyphenol (guaiacol)	124	C7H8O2	56.12	2.48	0.91	1.99	1.75	1.64	0.56	-	-
127	2-Ethyl-1,3-dimethylbenzene	119	C10H14	56.6	-	-	-	-	-	-	1.54	0.42
128	1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzene	117	C10H14	57.26	-	-	-	-	-	-	2.70	0.49
129	1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	93	C10H16	57.53	-	-	-	-	-	-	0.99	2.27
130	Maltol	126	C6H6O3	57.54	0.59	0.26	0.63	2.22	0.56	2.04	-	-
131	2,3-Dimethylphenol	107	C8H10O	57.79	0.24	2.54	0.17	5.63	0.81	1.49	-	-
132	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	126	C7H10O2	58.47	0.21	2.40	0.19	6.90	0.19	6.02	-	-
133	1,2,3,4-Tetramethylbenzene	119	C10H14	60.08	-	-	-	-	-	-	1.92	1.57
134	2,4-Dimethylphenol	107	C8H10O	61.17	1.49	2.70	1.26	0.99	0.74	0.89	-	-
135	1,3-Dimethyl-5-(1-methylethyl)benzene	133	C11H16	61.25	-	-	-	-	-	-	0.61	2.78
136	2,3-Dihydro-4-methyl-1H-indene	117	C10H12	62.31	-	-	-	-	-	-	1.07	2.02
137	Benzoic acid	105	C7H6O2	62.33	2.27	0.72	0.80	0.62	1.32	1.87	-	-
138	2-Methoxy-5-methylphenol	123	C8H10O2	63.64	0.17	6.42	0.15	5.33	0.09	3.49	-	-
139	2-Ethyl-1,3,5-trimethylbenzene	131	C11H16	64.47	-	-	-	-	-	-	0.67	1.44
140	2-Methoxy-4-methylphenol	123	C8H10O2	64.64	4.46	2.48	3.41	0.32	2.62	0.75	-	-
141	1,2-Benzenediol	110	C6H6O2	64.78	6.62	0.70	6.45	3.86	6.47	0.97	-	-
142	2,3-Dihydro-1,6-dimethyl-1H-indene	116	C11H14	65.34	-	-	-	-	-	-	0.18	2.08
143	5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	126	C6H6O3	65.84	0.50	1.37	0.54	6.34	0.42	2.68	-	-
144	Benzothiazole	135	C7H5NS	66.99	-	-	-	-	-	-	6.27	0.58
145	3,4-Dimethoxytoluene	152	C9H12O2	67.51	0.20	0.54	0.15	4.08	0.09	5.08	-	-
146	2-Ethyl-5-methylphenol	121	C9H12O	67.98	0.70	2.00	0.61	1.45	0.33	1.85	-	-
147	4-(2-propenyl)phenol	134	C9H10O	68.93	0.04	9.71	0.03	9.97	0.03	3.04	-	-
148	3-Methyl-1,2-benzenediol	124	C7H8O2	69.4	0.53	0.31	0.49	0.97	0.41	3.13	-	-
149	1,3-Dimethyl-1H-indene	129	C11H12	70.33	-	-	-	-	-	-	1.32	0.89
150	1,2-Dihydro-4-methylnaphthalene	129	C11H12	70.74	-	-	-	-	-	-	1.18	0.76
151	4-Ethyl-2-methoxyphenol	137	C9H12O2	71.13	3.53	0.59	3.01	1.24	-	-	-	-
152	4-Methyl-1,2-benzenediol	124	C7H8O2	71.52	3.47	0.54	1.05	4.79	2.06	0.47	-	-
153	Benzocycloheptatriene	142	C11H10	73.1	-	-	-	-	-	-	1.87	2.20
154	2-methoxy-4-vinylphenol	150	C9H10O2	73.46	0.59	0.54	0.42	6.22	0.34	4.15	-	-
155	1,2,3,4-Tetrahydro-1-8-dimethylnaphthalene	145	C12H16	75.52	-	-	-	-	-	-	0.88	2.30
156	2,3-Dihydro-1,1,5-trimethyl-1H-Indene	145	C12H16	75.64	-	-	-	-	-	-	0.79	2.28
157	3-Cyclohexene-1-ylbenzene	104	C12H14	75.87	-	-	-	-	-	-	1.38	1.47
158	Eugenol	164	C10H12O2	76.62	1.10	2.23	0.88	1.13	0.63	1.28	-	-

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

159	2-Methoxy-4-propylphenol	137	C10H14O2	77.4	1.21	3.76	1.02	2.96	0.68	1.85	-	-
160	4-Ethyl-1,3-benzenediol	123	C8H10O2	77.98	0.92	3.32	1.04	5.75	0.78	6.11	-	-
161	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin)	151	C8H8O3	78.37	1.29	2.38	1.40	1.23	1.25	3.24	-	-
162	Biphenyl	154	C12H10	78.57	0.95	2.03	0.43	1.87	0.51	3.49	-	-
163	1,2,3-Trimethylindene	143	C12H14	78.89	-	-	-	-	-	-	2.52	1.03
164	1,1,3-Trimethyl-1H-indene	143	C12H14	79.27	-	-	-	-	-	-	1.17	2.44
165	2,5-Dimethylbenzo(b)thiophene	162	C10H10S	79.59	-	-	-	-	-	-	0.56	1.39
166	2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol	164	C10H12O2	79.92	3.76	2.72	3.37	2.91	2.58	2.69	-	-
167	1,7-Dimethylnaphthalene	156	C12H12	81.74	-	-	-	-	-	-	0.81	1.54
168	2,6-Dimethylnaphthalene	156	C12H12	81.98	-	-	-	-	-	-	2.26	1.24
169	2,4-Dimethylquinoline	157	C11H11N	82.64	-	-	-	-	-	-	5.97	1.27
170	Levoglucosan	60	C6H10O5	84.09	25.58	0.92	24.57	2.59	22.96	1.71	-	-
171	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone (acetovanillone)	151	C9H10O3	84.22	1.78	1.94	1.55	1.43	1.41	0.86	-	-
172	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene	132	C15H22	84.95	-	-	-	-	-	-	0.54	4.27
173	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	137	C10H12O3	86.45	2.74	0.47	2.36	1.14	2.22	1.84	-	-
174	2,3,6-Trimethylnaphthalene	170	C13H14	88.02	-	-	-	-	-	-	2.77	3.04
175	1-Phenyl-3,4-divinyl-, (1R,3trans,4trans)cyclohexane	104	C16H20	91.53	-	-	-	-	-	-	0.60	1.42
176	1,1'-(1,3-Propanediyl)bis-benzene	92	C15H16	92.12	-	-	-	-	-	-	1.08	2.96
177	Heptadecane	57	C17H36	93.79	-	-	-	-	-	-	1.23	3.66
178	1,2,3,4-Tetramethylnaphthalene	169	C14H16	94.53	-	-	-	-	-	-	0.88	2.72
179	1-Methyl-7-(1-methylethyl)phenanthrene	219	C18H18	114.91	-	-	-	-	-	-	1.07	4.00
180	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-Benzenediamine	211	C18H24N2	121.47	-	-	-	-	-	-	5.32	3.92

ARTÍCULO II



AUTORES: Veses A, Aznar M, López JM, Callén, Murillo R, García T.

TÍTULO: Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an Auger reactor using low cost materials.

REFERENCIA: *Fuel* 2015; 141: 17–22.



Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials



A. Veses, M. Aznar, J.M. López, M.S. Callén, R. Murillo, T. García*

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- Catalytic pyrolysis of wood biomass was studied in an auger reactor.
- Several low cost materials were tested as catalysts.
- Catalyst to biomass ratio resulted critical to increase bio-oil yield.
- The studied materials reduced viscosity of bio-oil and improved its stability.
- Sepiolite and red mud produced a decrease in the acidity of bio-oil.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 August 2014
Received in revised form 14 October 2014
Accepted 15 October 2014
Available online 27 October 2014

Keywords:

Biomass
Catalytic pyrolysis
Auger reactor
Clay minerals
Red mud

ABSTRACT

Production of upgraded bio-oils by catalytic pyrolysis of wood biomass was studied in an auger reactor using low cost materials as catalysts. These materials included several clay minerals (sepiolite, bentonite and attapulgite) and an industrial waste from alumina production, known as red mud. The influence of temperature (400–500 °C) and the effect of catalyst to biomass ratio (3:1–1:6, in weight) were also analysed. A temperature of 450 °C and the lowest catalyst proportion (1:6, in weight) were selected as the most appropriate to aim the pyrolysis for bio-oil production. Catalyst to biomass ratio resulted critical since an excess on catalyst addition seemed to reduce liquid production while char yield increased. Under the selected conditions, the catalysts tested improved the characteristics of the obtained bio-oil as fuel (viscosity, acidity, oxygen content and calorific value). For every catalyst, the viscosity of the organic liquid fraction decreased (up to 34% in case of bentonite) while lower heating value increased (up to 20% in red mud tests). Concerning acidity, sepiolite and red mud produced a decrease in the total acid number (around 29% and 23%, respectively). The stability of the organic fraction after aging test (equivalent to long time storage) was also improved by each catalyst.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biomass has become an interesting source to obtain energy, allowing lower dependency from fossil fuels with the consequent benefits from an ecological and economical perspective. Several processes allow transforming biomass in products that could be used as fuels. Thermal degradation of lignocellulosic materials is one of the most promising routes to obtain energy sources and chemicals from biomass [1]. Pyrolysis is included within this group. In this process, the organic matter is converted by heating under an inert atmosphere into non-condensable gases, condensable gases (which are then recovered as the liquid product) and a solid product (char).

Pyrolysis liquids obtained from biomass are commonly known as bio-oils and have been defined as dark brown, free-flowing organic liquids that have high polarity, containing approximately 35–40 wt.% oxygen (dry basis) [2,3]. Bio-oil is a promising product as fuel because it presents higher energy density than solid biomass, and can be easily stored and transported. Although properties from bio-oil are very different from petroleum derived fuels, bio-oil combustion in commercial engines is possible with some modifications to the current facilities. In this way, bio-oil has been successfully applied to replace heavy fuel oil in heating [3]. In addition, it is desired to replace also light fuel oil in stationary applications such as furnaces, boilers and even in energy generation by turbines [3]. Nevertheless, several improvements on liquid properties are needed for this aim regarding the high viscosity, density and acidity of the liquid, as well as its oxygen content [4,5].

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976733318.
E-mail address: tomas@icb.csic.es (T. García).

One way to improve the pyrolysis liquid characteristics is the introduction of catalysts to eliminate oxygen, increasing the hydrogen to carbon ratio of the final liquid products. Catalysts employed should be highly active, selective to particular products, resistant to deactivation, readily recycled and whenever possible, cheap and widely distributed. In case of low cost materials, it is not necessary to recover them after the process. Some cheap catalysts for example bulk metal oxides [6], alumina, and sulphide/oxide or metals supported mainly on alumina have been tested for biomass catalytic pyrolysis [7]. In a previous work developed in our group, oxygen content and acidity of liquid product were found to decrease in wood pyrolysis when cheap materials as CaO or CaO-MgO were used as catalysts [8]. Several studies have analysed the application of other inexpensive materials, such as clay minerals. For example, experiences in biomass pyrolysis using sepiolite (complex magnesium silicate) showed an improvement on liquid yield ($\approx 46\%$) respect to non-catalytic tests [9]. Also bentonite (aluminium phyllosilicate, consisting mostly of montmorillonite) when used in pyrolysis of peat, showed an increase in bio-oil production (48%) [10]. Nevertheless, other results indicated an opposite effect for bentonite in pyrolysis of cellulose and polyethylene [11]. Attapulgite has been also cited as catalyst in tar cracking reactions that improve gas yields [12]. Within the low cost materials that could act as catalysts, wastes obtained from several processes could be a very interesting alternative. A promising material could be bauxite waste, also called red mud, which is obtained from Bayer process (to produce alumina). This material is Fe-based, and also contains aluminium and titanium oxides, and smaller amounts of Si, Ca and Na [13]. Red mud used without activation has been previously studied as *in situ* catalyst in biomass pyrolysis in fluidised bed by Yathavan and Agblevor [14]. These authors found an improvement in bio-oil quality, such as lower viscosity, less oxygen and less acidity. Likewise, pyrolysis of plastics was also assessed using red mud without pre-treatment, showing increases in gas yield and decreases in liquid and viscosity [15]. Therefore, there is a wide range of materials that could act as catalysts in pyrolysis, without elevated costs neither supply problems.

From the different technologies proposed in pyrolysis, the auger reactor constitutes an interesting option because allows the continuity in operation, and heating can be obtained with cycled heat carriers [16]. Besides, this configuration presents relatively simple design, low carrier gas flow and adaptability to be used with large biomass particles and heterogeneous materials with difficult handling [5]. Nevertheless, few publications analysed the use of heat carriers with catalytic properties in this type of reactors [8,17].

Therefore, the objective of this paper is to study the catalytic pyrolysis of biomass in a single screw auger reactor by using a mixture of sand and several low cost materials as catalysts (sepiolite, bentonite, attapulgite and red mud). To reach this aim, the effect of these materials on pyrolysis products was studied, being more widely analysed the liquid product characteristics. In addition, the storage stability of the pyrolysis liquids produced was assessed following an accelerated aging test [18].

2. Materials and methods

2.1. Biomass

The biomass used in the present study was forest pine woodchips (*Pinus halepensis*) obtained from the north east area of Spain. The samples of biomass were received as woodchips with bark and were ground and sieved to provide a maximum size of 15 mm. The value obtained for lower heating value (LHV) was 18.0 MJ/kg (determined by means of a calorimeter IKA C-2000, standard procedure: UNE 164001 EX). Proximate analysis of the received

biomass showed a moisture percentage of 4.0 wt.% (ISO-589-1981), ash proportion of 1.1 wt.% (ISO-1171-1976), volatile matter of 78.6 wt.% (ISO-5623-1974), while fixed carbon was 16.3 wt.% (determined by balance). Ultimate analysis of the received biomass showed a composition of C: 49.6 wt.%, H: 6.4 wt.%, N: 0.2 wt.%, S: <0.1 wt.% (by Thermo flash 1112, UNE EN 5104) and O: 43.8 wt.% (by balance). Biomass was initially dried up to <2 wt.% moisture.

2.2. Minerals

Silica sand, sepiolite (MYTA-SAMCA S.A.), bentonite (MYTA-SAMCA S.A.), attapulgite (MYTA-SAMCA S.A.) and red mud (Alcoa Europe-Alúmina Española S.A.) were tested in this work. These materials were sieved and the smallest particle fraction (<300 μm) was discarded, while solids between 300 and 1000 μm were used in the experimental work. Previous to each test, minerals were heat-treated at the corresponding experimental temperature (400–500 °C) under static air in a muffle furnace during approximately 2 h, to assure its stability and remove the adsorbed water.

2.3. Auger reactor facility

Experiments were carried out in an auger reactor of 100 kWth of nominal capacity for woody biomass. The reactor operated at atmospheric pressure, feeding biomass and a mixture of sand and catalysts continuously, and with non-stop products removal systems. The experimental equipment is widely described in [Supplementary data](#) and in previous publications [8,19,20].

2.4. Experimental procedure

Experiments performed were grouped into three sections: first, the influence of pyrolysis temperature on products yield was studied in non-catalytic tests and also using sepiolite as catalyst. A ratio of sepiolite or sand to biomass of 3:1 (weight ratio) was analysed in the range of 400–500 °C. Second, the influence of proportion of sepiolite to biomass was assessed at 450 °C, by varying the weight ratio from 3:1 to 1:6 (always keeping the ratio of sand + catalyst to biomass equal to 3:1, in weight). Finally, several low cost materials (sepiolite, attapulgite, bentonite and red mud) were probed and compared at the catalyst to biomass ratio and temperature selected from the previous experiments. The storage stability of the organic liquids obtained for the different catalysts tested was assessed following an accelerated aging test (24 h at 80 °C) [18].

2.5. Product characterization

Gas, liquid and solid products were characterised and quantified after each experiment. A wide description of the procedures followed is included as [Supplementary data](#).

The non-condensable fraction was sampled at ambient temperature during the experiment using Tedlar bags, once the steady state was reached. After the experiment was finished, the composition of the non-condensable fraction was determined by GC/TCD. Thus, gas yield was calculated from N_2 percentage in gas stream, which was used as an internal standard to quantify the outside gas production. The char and liquid yields were determined by weight. Catalysts and produced char samples were separated by sieving and ultimate, moisture, ash and LHV analysis were performed to the carbonaceous solid. Liquid product were stored in bottles and kept refrigerated before characterization. This product was obtained as a heterogeneous liquid in which two different phases were observed. The whole sample was treated in aliquots of 50 mL that were centrifuged at 1500 rpm during 1 h. Two liquid phases (known as aqueous and organic according to their water

content [8]) were then collected by decantation. Regarding the organic fraction, physicochemical properties (water content, pH, total acid number, density, viscosity, ultimate analysis and heating value) and chemical composition were also determined according to several techniques described in [Supplementary data](#). Viscosity was measured before and after the aging treatment.

3. Results and discussion

3.1. Temperature influence

[Fig. 1a](#) shows the product distribution at different temperatures in the pyrolysis of wood biomass when sepiolite was used as catalyst, and also in non-catalytic tests. The distribution of pyrolysis products (gas, char and the whole liquid product before phase separation) was analysed in terms of their yield (wt.%, g of product/g of biomass fed).

As it can be observed in [Fig. 1a](#), temperature clearly affected to the three products obtained in non-catalytic tests. Liquid and gas products rose with temperature while solid decreased. Regarding liquid yield, the observed rise was almost negligible above 450 °C, when remained steady at a level of around 48 wt.%. A different behaviour was observed in sepiolite tests: although liquid yield increased and solid product diminished with temperature,

gas yield seemed not to be affected. It should be noticed the remarkable yield to the solid fraction (37–46 wt.%) which was obtained in sepiolite tests. It can be assumed that the promotion of secondary reactions by this catalyst can lead to the formation of heavy organic compounds, which form carbonaceous deposits through retrogressive reactions [21,22], increasing the solid fraction yield. Subsequently, catalyst to biomass proportion should be optimised in order to avoid an over production of char when bio-oil is the target product.

3.2. Catalyst to biomass ratio influence

In order to find an appropriate catalyst to biomass ratio that allows increasing the bio-oil production, it was studied the product distribution when sepiolite to biomass weight ratio was varied from 3:1 to 1:6 (always keeping the ratio of sand + catalyst to biomass equal to 3:1, in weight). As it can be observed in [Fig. 1b](#), gas yield increased slightly with catalyst dilution. Solid yield presented a sharp drop while liquid grew remarkably (around 30%) when reducing the sepiolite proportion to biomass to 1:3 (weight ratio). When less sepiolite was added (1:6 weight ratio), products yields remained steady and quite similar to the results obtained when catalyst was not present. Therefore, it could be concluded that an excess of catalyst was not appropriate to increase the liquid production and a 1:6 catalyst to biomass ratio (in weight) was selected for further evaluation of catalyst performance.

3.3. Catalyst influence on products distribution

Several low cost materials (sepiolite, bentonite, attapulgite and red mud) were tested as catalysts at 450 °C with the lowest catalyst to biomass ratio previously studied (1:6 weight ratio, always keeping the sand + catalyst to biomass weight ratio on 3:1). Product yields and composition were analysed for each solid. Firstly, it can be observed in [Fig. 2](#) that whilst liquid production diminished slightly when bentonite, sepiolite or attapulgite were fed together with biomass compared to the non-catalytic test (using only sand), bio-oil production was maintained for the red mud test. [Fig. 2](#) also shows that although product yields were not strongly affected by the type of catalyst, red mud showed the highest liquid yield and the lowest char and gas production. These results agree with previously published results performed in the same experimental setup, in which products distribution was not strongly affected

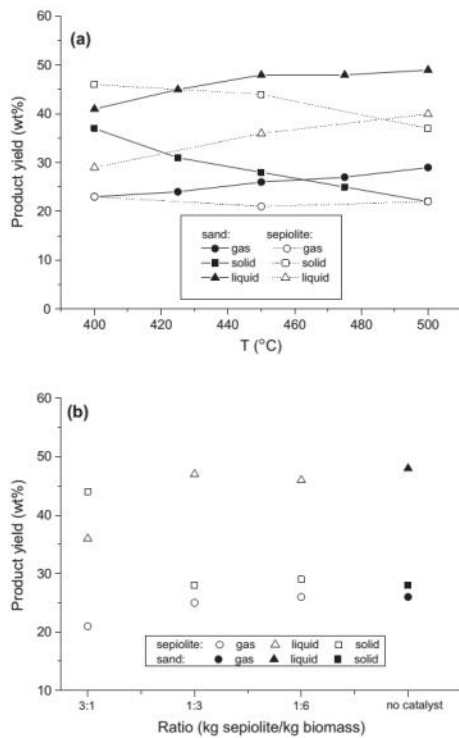


Fig. 1. (a) Effect of temperature on product yields for catalytic (sepiolite) and non-catalytic experiments (sand). Catalyst to biomass ratio: 3:1 (weight ratio). (b) Effect of catalyst dilution on product yields using sepiolite. Temperature: 450 °C.

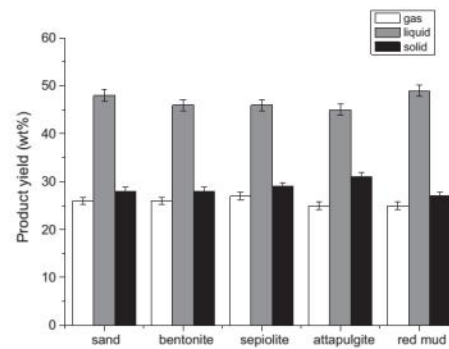


Fig. 2. Product yields obtained for different low cost minerals as catalysts, (sand + catalyst) to biomass ratio, 3:1 (weight ratio); temperature, 450 °C; catalyst to biomass ratio: 1:6 (weight ratio).

by the addition of CaO or CaO-MgO catalysts [8]. More noticeable differences in catalytic pyrolysis of biomass in an auger reactor were reported by Yildiz et al. when using a mixture of sand and ZSM-5 (a decrease around 15% in liquid yield respect to non-catalytic results) [17].

3.4. Catalyst influence on gas composition

The average gas composition and LHV for each of the experiments performed can be observed in Table 1. CO₂ concentrations in gas resulted higher for each of the low cost materials (49–51 vol.% free of H₂O and N₂) compared to non-catalytic results (43 vol.% free of H₂O and N₂), while CO and C₃H₈ clearly diminished (up to 78% lower in case of C₃H₈). H₂ concentration decreased slightly when bentonite, sepiolite and attapulgite were used (to concentrations around 2.0–2.2 vol.% free of H₂O and N₂), and only was kept in red mud test (2.7 vol.% free of H₂O and N₂), compared to sand experiment (2.9 vol.% free of H₂O and N₂). The increase observed for CO₂ implied a beneficial removal of oxygen from pyrolysis vapours, although it also produced a slightly lower LHV (10.5–11.8 MJ/N m³ was obtained for catalytic tests and 12.7 MJ/N m³ for sand experiment). Anyway, it is important to remark that the auger configuration allows operating with a very low nitrogen flow carrier. So, the gas product dilution with nitrogen is small, and gas could be reused as fuel in the own process. In the same experimental system, more favourable results regarding the calorific value of the gas were obtained when other low cost materials such as CaO and CaO-MgO were tested as catalysts [8].

3.5. Catalyst influence on char composition

The solid obtained in the non-catalytic test showed low moisture content (3.5 wt.% as received) and also low ash proportion (3.5 wt.% as received). Ultimate analysis determined an elemental content (dry ash free) of C: 82.1 wt.%, H: 3.7 wt.%, N: 0.1 wt.%, S: <0.1 wt.% and, by difference, an O proportion of 14.1 wt.%. The LHV was 28.9 MJ kg⁻¹. Char resulting from catalytic tests were analysed without showing relevant differences among them and compared with non-catalytic test. Ultimate analysis for char obtained with the different catalysts tested was similar to the corresponding sand tests, within the experimental error of the system. In any case, obtained char presented low S and N contents, and a calorific value comparable to those from lignite (28 MJ kg⁻¹) or coke (29 MJ kg⁻¹) [23]. These properties indicated the potential use of char as fuel to provide heat in the same process or in external applications.

3.6. Catalyst influence on liquid composition

The raw bio-oil recovered from the tests showed a heterogeneous aspect. After centrifugation, two phases were clearly differentiated and separated by decantation. Pyrolysis liquids are

reported to tolerate the addition of some water before phases separation [5]. So, the considerable water quantity contained in the whole liquid (around 33–43 wt.%) is coherent with the phases separation observed. The top phase with fluid and light brown in colour was previously identified as the aqueous phase. The bottom phase, which was thicker and dark-brown in colour, was recognised as the organic phase. The organic phase is generally studied due to its best potential properties as renewable feedstock in a refinery. Thus, in the present work several characteristics of the organic phase obtained using every catalytic material tested were analysed.

3.6.1. Physicochemical properties of the organic phase

The organic phase, once separated from the rest of the liquid, was submitted to several analyses in order to study its suitability to be used as a fuel. Such properties were the water content, pH, the total acid number (TAN), density, viscosity, ultimate analysis and LHV, as it is shown in Table 2. Some favourable changes were observed when some of the low cost materials were tested. Concerning acidity of the bio-oil, sepiolite and red mud produced an improvement since the total acid number diminished (around 29% in sepiolite test and 23% in red mud test), accompanied by a slight rise on pH (around 17% in sepiolite test and 10% in red mud test). Although these results represent a marginal improvement of the liquid properties, acidity is still high and can eventually be a problem during storage, handling and engine use, producing corrosion in pipes and vessels [5]. Other bio-oil properties were also upgraded. Thus, viscosity and density values were remarkably reduced for each catalyst (up to 34% in case of bentonite). High density and viscosity values could lead to problems related to pressure drops, poor atomisation and increasing pumping costs. Although water addition could contribute to reduce viscosity and to improve stability, it also reduces heating value [5]. Similar trends for this two properties were observed by Yathavan and Agblevor in biomass pyrolysis using red mud in a fluidised bed reactor [14]. It can be assumed that both mineral clays and red mud can enhance the catalytic cracking of heavy compounds contained in the pyrolysis liquid, likely related to their content in Fe, Al and Mg [24–26]. Obtained bio-oil also presented the advantages of having negligible percentages of S and N (see Table 2), as expected taking into account the composition of the raw material. Moreover, catalyst addition also led to a slight reduction in the O percentage, likely related to a lower percentage of water. Unfortunately, O percentage is still higher than that found in conventional fuels [4,5]. Finally, a slight rise in the obtained LHV for the organic phase was observed for each material studied compared to non-catalytic results, in agreement with its higher carbon composition and lower water content. The obtained heating value is still lower than petroleum fuels [3]. Anyway, heating value of typical bio-oil is less than half (dry organic basis) of petroleum fuels, and the most relevant consequence is that higher quantities of bio-oil are required for a given throughput [3].

Bio-oil has been accounted for a micro-emulsion in which holo-cellulose decomposition products act as a solvent that stabilizes a discontinuous phase composed of pyrolytic lignin molecules. A disruption in this emulsion origins aging of the bio-oil, due to the continuation of secondary reactions including polymerisation and condensation, causing increase in viscosity [5]. Thus, the stability of the organic phase was analysed by measuring the viscosity of bio-oil after an accelerated aging test (80 °C for 24 h) [18], which is equivalent to changes that occur during 1 year at room temperature [27]. As it can be observed from Table 2, the growth of the values of viscosity was remarkably lower in catalytic tests compared to test being conducted only with sand. Furthermore, the variability on viscosity observed for liquids obtained from both, attapulgite (≈93%) and red mud tests (≈107%) were around the

Table 1
Gas fraction composition and calorific value for each carrier.

	Sand	Bentonite	Sepiolite	Attapulgite	Red mud
Average gas composition (vol.% free of H ₂ O and N ₂)					
H ₂	2.9	1.9	2.1	2.2	2.6
CO	39.3	35.5	35.4	33.8	34.5
CO ₂	42.9	51.0	50.7	50.6	49.5
CH ₄	9.3	8.0	8.1	7.5	8.7
C ₂ H ₄	1.8	1.4	1.8	2.5	2.6
C ₂ H ₆	1.7	1.3	1.1	2.3	1.6
C ₃ H ₈	2.1	0.9	0.8	1.1	0.5
LHV (MJ/N m ³)	12.7	10.5	10.6	11.8	11.4

Table 2
Physicochemical properties of liquid organic phase for each catalyst.

	Sand	Bentonite	Sepiolite	Attapulgit	Red mud
H ₂ O (wt.%)	13	9	9	10	9
pH	2.9	2.9	3.4	2.9	3.2
TAN (mg KOH/g)	70	67	50	66	54
Density at 15 °C (kg/m ³)	1244	1186	1188	1180	1195
Viscosity at 40 °C (cP)					
Fresh	99	65	77	84	77
Aged (24 h, 80 °C)	255	150	169	162	159
Ultimate analysis (wt.%) a.r.					
C	60.6	62.6	61.9	63.4	62.5
H	7.7	7.6	7.6	7.8	7.5
N	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
S	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
O ^a	31.5	29.5	30.3	28.6	29.6
O/C ^b	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
H/C ^b	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4
LHV (MJ/kg)	22.4	26.4	25.1	26.4	26.8

^a By balance.

^b mol/mol. a.r.: As received.

recommended limit value for application in diesel engines and small boilers [27]. So, results obtained showed the capacity of the solids tested as catalysts to improve not only the characteristics of the obtained bio-oil as fuel (density, viscosity, oxygen content and calorific value), but also its stability under storage.

3.6.2. Chemical composition of the organic phase

Bio-oil obtained using the different solids tested resulted quite similar in composition, differing slightly in the component distribution. As expected, obtained bio-oil was a complex mixture highly oxygenated with a great number of molecules (96 compounds according to the NIST 2011 library). Obtained compounds were classified in the following classes: furans, phenols, acids, aldehydes, ketones, cyclic hydrocarbons, polyaromatics, esters and "others". Phenolic compounds, which originated from the decomposition of lignin [6], were the main components in bio-oil as it is shown in Table 3. It is well-known that the lignin-derived products are mainly responsible for the high molecular weight and viscosity of bio-oils and thus, one of the aims of any upgrading process is to remove these compounds. However, it can be observed in Table 3 that despite the observed increasing stability, none of the minerals tested produced a decrease in this group of phenolic compounds, although some differences were observed in other identified groups. The esters group decreased around 27–39% and BTX group increased around 24–32%. In addition, only data obtained for red mud test showed minor changes in acids, furans and ketones, which could explain the increasing stability of this bio-oil sample. Concerning polyaromatic production, different

behaviours were observed: these compounds were lower when sepiolite, bentonite or attapulgit acted as catalysts (around 28–32% less than in non-catalytic tests), but when red mud was used, polyaromatic compounds increased slightly. A decrease in PAH percentages pointed out that the addition of these low cost minerals can promote the presence of tar cracking reactions, leading to the production of a lower amount of heavy organic compounds, which is coherent with the above mentioned improvement in density and viscosity of these bio-oils.

4. Conclusions

The influence of several low cost materials as catalysts (sepiolite, bentonite, attapulgit and red mud) on the pyrolysis of biomass was assessed in an auger reactor system. Temperature influence on non-catalytic tests was clear, being 450 °C selected as the most appropriate for liquid production. Nevertheless, from sepiolite tests, it was determined that the ratio of catalyst to biomass was critical to aim the pyrolysis to liquid production. Otherwise, too high catalyst proportions seemed to maximize char production. Regarding the properties of the organic phase, it was observed that the use of each of the low cost materials tested reduced remarkably the viscosity of the obtained bio-oil. Besides, these materials improved the stability of the produced bio-oil, approaching recommended variability for long time storage in case of attapulgit and red mud tests.

Acknowledgements

Authors thank to Spanish MINECO and European FEDER funds for providing support for this work (project CTQ2012-37984-C02-01). Authors also thank to Aragon Regional Government (DGA) and the Caixa Bank for partial financial support (Project GA-LC-015/2011). M. Aznar acknowledges the JAE-Doc Contract provided by European Social Found and CSIC. J.M. López would also like to thank Spanish MICINN and CSIC for funding his Ramon y Cajal contract (RYC-2009-04483).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.044>.

Table 3
Chemical composition of liquid organic phase for each catalyst (area%).

	Sand	Bentonite	Sepiolite	Attapulgit	Red mud
Levoglucosan ^a	1.6	1.7	1.2	2.0	1.2
BTX ^a	0.38	0.47	0.49	0.50	0.48
Furans	12	13	13	13	10
Phenols	51	54	53	53	55
Acids	7.1	7.2	7.7	7.6	6.5
Aldehydes	6.2	6.1	6.1	6.4	5.8
Ketones	8.7	8.8	8.7	8.7	9.4
Cyclic-HC	3.6	3.3	3.3	3.6	4.0
Polyaromatic	4.7	3.4	3.2	3.2	5.1
Esters	3.3	2.2	2.0	2.1	2.4
Others	0.42	0.45	0.47	0.45	0.16

^a Not included in their chemical class; HC: Hydrocarbons.

References

- [1] Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 2006;20:848–89.
- [2] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* 2004;18:590–8.
- [3] Lehto J, Oasmaa A, Solantausta Y, Kytö M, Chiaramonti D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Appl Energy* 2014;116:178–90.
- [4] Martínez JD, Veses A, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, Puy N, et al. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Process Technol* 2014;119:263–71.
- [5] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68–94.
- [6] Lin Y, Zhang C, Zhang M, Zhang J. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. *Energy Fuels* 2010;24:5686–95.
- [7] Bulushev DA, Ross JRH. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catal Today* 2011;171:1–13.
- [8] Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, et al. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour Technol* 2014;162:250–8.
- [9] Gerçel HF. Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis. *J Anal Appl Pyrol* 2011;92:233–8.
- [10] Sulman M, Kosivtsov Y, Sulman E, Alfayorov V, Lugovoy Y, Molchanov V, et al. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation. *Chem Eng J* 2009;154:355–60.
- [11] Solak A, Rutkowski P. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene. *Waste Manage* 2014;34:504–12.
- [12] Liu H, Chen T, Chang D, Chen D, Xie J, Frost RL. Effect of palygorskite clay on pyrolysis of rape straw: an in situ catalysis study. *J Colloid Interf Sci* 2014;417:264–9.
- [13] Sushil S, Batra VS. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review. *Appl Catal B-Environ* 2008;81:64–77.
- [14] Yathavan BK, Agblevor FA. Catalytic pyrolysis of pinyon-juniper using red mud and HZSM-5. *Energy Fuels* 2013;27:6858–65.
- [15] López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, Aranzabal A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Appl Catal B-Environ* 2011;104:211–9.
- [16] Raffelt K, Henrich E, Koegel A, Stahl R, Steinhardt J, Weirich F. The BTL2 process of biomass utilization: entrained-flow gasification of pyrolyzed biomass slurries. *Appl Biochem Biotech* 2006;129:153–64.
- [17] Yildiz G, Pronk M, Djokic M, van Geem KM, Ronse F, van Duren R, et al. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading. *J Anal Appl Pyrol* 2013;103:343–51.
- [18] Oasmaa A, Kuoppala E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy Fuels* 2003;17:1075–84.
- [19] Puy N, Murillo R, Navarro MV, López JM, Rieradevall J, Fowler G, et al. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Manage* 2011;31:1339–49.
- [20] Aylón E, Fernández-Colino A, Murillo R, Navarro MV, García T, Mastral AM. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Manage* 2010;30:1220–4.
- [21] Antal Jr MJ. Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter. *Ind Eng Chem Res* 1983;22:366–75.
- [22] Branca C, Di Blasi C, Russo C. Devolatilization in the temperature range 300–600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification. *Fuel* 2005;84:37–45.
- [23] Mathews JP, Krishnamoorthy V, Louw E, Tchapda AHN, Castro-Marciano F, Karri V, et al. A review of the correlations of coal properties with elemental composition. *Fuel Process Technol* 2014;121:104–13.
- [24] Nordgreen T, Lilledahl T, Sjöström K. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass. *Fuel* 2006;85:689–94.
- [25] Khelifa A, Bensakhria A, Weber JV. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. *J Anal Appl Pyrol* 2013;101:111–21.
- [26] Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresour Technol* 2007;98:2351–68.
- [27] Chiaramonti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew Sust Energy Rev* 2007;11:1056–86.

S.1 Auger reactor facility

Biomass and mixtures of low cost materials with sand were fed to the reactor using two separated hoppers connected with two variable speed screw feeders, respectively. The energy necessary for pyrolysis reactions was provided by three electrical cylindrical ovens disposed around the reactor. Temperature profiles along the reactor were followed by means of three thermocouples. During experiments, the mixture of solids and volatile products were separated at the end of the reactor. The solids fell inside a vessel and were recovered at the end of each test. The volatile products were conducted to a condensation system and were cooled down and separated in condensable and non-condensable fractions. During the experiment, once the steady state was reached, the non-condensable fraction was sampled at ambient temperature using Tedlar bags. The non-condensable gas stream was directed to a burner before leaving the experimental system to the atmosphere. After the experiment, liquid products were sealed in bottles and kept refrigerated before characterization.

Thus, flows of 2 kg/h of biomass and 6 kg/h of sand + catalyst were introduced to the auger reactor. The mixture proportions of sand and catalyst varied depending on the test performed, always keeping constant the ratio of catalyst + sand to biomass in 3:1 (weight ratio). N₂ was used as carrier gas, with a flow of 5 L_N/min. Operational temperatures were varied from 400 to 500 °C. Residence time for solids inside the auger reactor was of 7 min. The duration of the experiments was approximately of 2 h. The steady state was reached after 45 min.

S.2 Product characterization

S.2.1 Gas characterization. Composition of non-condensable gases was determined by GC/TCD (HP 5890-Series II) using a Molsieve 5 Å and Hayesep Q columns. The analysed compounds were H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₆, C₂H₄ and C₃H₈.

S.2.2 Char characterization. Ultimate analysis was determined by Thermo flash 1112, UNE EN 5104, while oxygen content was determined by difference. Moisture, ash and volatile matter percentages were also quantified by means of the ISO-589-1981, ISO-1171-1976 and ISO-5623-1974, respectively. Besides, lower heating value (LHV) analysis was performed to the obtained char by means of a calorimeter IKA C-2000, standard procedure: UNE 164001 EX.

S.2.3 Liquid characterization.

S.2.3.1 Physicochemical properties. Several properties were determined off-line for the organic phase according to standard methods: water percentage was measured by Karl Fischer titration in a Crison Titromatic KF following the ASTM E203-96. In order to know the acidity of the samples, pH was measured at room temperature by means of a pH meter Mettler Toledo T50 with an electrode Inlab Micro, and total acid number (TAN) was determined by potentiometric titration using also the Mettler Toledo T50 equipment with an electrode DGi118-solvent and following the ASTM D664. In addition, density was measured using a syringe of 1 mL by weighting 0.1 mL of sample and viscosity was measured at 40 °C in a rotational viscometer model Brookfield DV-E according to the ASTM D445 Standard Test Method. Ultimate analysis were performed by Thermo flash 1112, UNE EN 5104 (oxygen was determined by difference). Finally, the LHV was measured by means of a calorimeter IKA C-2000 following the standard procedure: UNE 164001 EX

S.2.3.2 Liquid composition analysis by GC/MS. To identify the organic fraction components, this phase was analysed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer. A capillary column (60 m × 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 µm), CP-Sil 8 CB, low bleed, coated with 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane was used. An initial oven temperature of 40 °C (maintained for 4 min) and a ramp rate of 4 °C/min were employed to reach a final column temperature of 300 °C, which was kept for 16 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mL/min. The injector, detector and transfer line temperatures were 300 °C, 220 °C and 300 °C, respectively. Samples volumes of 1 µL (1:25, wt.%, in a mixture of 1:1 CH₂Cl₂:C₂H₆O) were injected applying 1:5 split mode, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionization mode within 35–550 m/z range. The interpretation of the obtained mass spectra was performed using the automatic library search NIST 2011.

S.2.3.3 Aging tests

The storage stability of the organic fraction of the produced liquid was studied following an accelerated aging test under the following conditions: 24 h at 80 °C, which correlates to the viscosity variations after being stored for one year at room temperature.

ARTÍCULO III



AUTORES: Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, Callén MS, Murillo R, García T.

TÍTULO: Catalytic pyrolysis of wood biomass in an Auger reactor using calcium-based catalysts.

REFERENCIA: *Bioresour Technol.* 2014; 162: 250–258.



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts



A. Veses^a, M. Aznar^a, I. Martínez^a, J.D. Martínez^{a,b}, J.M. López^a, M.V. Navarro^a, M.S. Callén^a, R. Murillo^a, T. García^{a,*}

^aInstituto de Carboquímica (ICB-CSIC), M. Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

^bGrupo de Investigaciones Ambientales, Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 N°70-01, Bloque 11, Piso 2, Medellín, Colombia

HIGHLIGHTS

- Catalytic pyrolysis of wood biomass is studied in an auger reactor.
- Calcium-based catalysts were evaluated for bio-oil upgrading.
- Oxygen content and acidity of bio-oils were remarkably reduced.
- An energy self-sustained system was proposed.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 January 2014

Received in revised form 21 March 2014

Accepted 26 March 2014

Available online 3 April 2014

Keywords:

Biomass

Catalytic pyrolysis

Auger reactor

Bio-oil

Deoxygenation catalysts

ABSTRACT

Wood catalytic pyrolysis using calcium-based materials was studied in an auger reactor at 450 °C. Two different catalysts, CaO and CaO-MgO were evaluated and upgraded bio-oils were obtained in both cases. Whilst acidity and oxygen content remarkable decrease, both pH and calorific value increase with respect to the non-catalytic test. Upgrading process was linked to the fact that calcium-based materials could not only fix the CO₂-like compounds but also promoted the dehydration reactions. In addition, process simulation demonstrated that the addition of these catalysts, especially CaO, could favour the energetic integration since a lowest circulation of heat carrier between combustor and auger reactor should be needed. An energy self-sustained system was obtained where thermal energy required for biomass drying and for pyrolysis reaction was supplied by non-condensable gas and char combustion, respectively.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The current world dependency of fossil fuels produces concerns over energy security and global warming. One way to mitigate this is to promote the use of alternative fuels such as biomass. Biomass is known as a renewable, sustainable and environmentally benign fuel (Sirijanusorn et al., 2013). Forestry waste represents a good opportunity in this sense as a by-product from forest management with not a wide spread usage (Puy et al., 2011). To obtain energy out of the forestry waste, pyrolysis is an alternative to direct combustion due to the recovery of solid and liquid materials which can be readily stored and transported (Bridgwater and Peacocke, 2000). The liquid material known as bio-oil is advantageous because its volumetric energy density is 4–5 times higher (or even more) than the solid biomass. However, it presents some disadvantages for its

application as fuel such as high water content, high viscosity, poor ignition characteristics and corrosiveness (Oasmaa and Czernik, 1999), as well as high oxygen content, high solid content and chemical instability (Bridgwater, 2012). Bio-oil improvements can be reached through several actions before, during and after pyrolysis, such as torrefaction or demineralising the feed, use of certain catalysts within the process and catalytic post-treatment processes (Bridgwater, 2012). Hence, an increasing number of methods for bio-oil upgrading are being investigated, including hydroprocessing, catalytic cracking, esterification and reactive distillation. Refining and subsequent purification of the raw bio-oil increase the production costs and greatly reduce the net energy efficiency of the process (Kersten and Garcia-Perez, 2013).

One simple solution in pyrolysis is the introduction of catalysts to eliminate and to substitute oxygen and oxygen-containing functionalities, increasing the hydrogen to carbon ratio of the final liquid products. In general, different high cost catalysts have been mainly tested for biomass catalytic pyrolysis such as microporous

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: tomas@icb.csic.es (T. Garcia).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.146>

0960-8524/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

zeolites, mesoporous M41S and mesoporous aluminosilicates (Taarning et al., 2011; Perego and Bosetti, 2011). All these catalysts lead to a bio-oil with improved characteristics, which could be a valuable product as bio-refinery feedstock. On the other hand, some other cheap catalysts such as bulk metal oxides (Lin et al., 2010) or supported sulphide/oxide and metal catalysts, mainly on alumina, have been also tested for biomass catalytic pyrolysis (Bulushev and Ross, 2011). Although an improved bio-oil is also obtained, further bio-refinery processing is required for practical application. Summarising, catalysts should be highly active, selective to particular products, resistant to deactivation, readily recycled and whenever possible, cheap.

CaO has been used in coal pyrolysis to obtain a liquid with low viscosity and low sulphur and oxygen contents (Khan, 1987). In addition, indications of CO₂ sorption from the gas phase and fixation of CO₂-like substances directly in the liquid product have been previously reported (Tingyu et al., 2000). The feasibility of CaO for *in situ* deoxygenation of bio-oil has been confirmed by Lin et al. (2010). Biomass catalytic pyrolysis with CaO in a fluidized bed reactor produces a liquid with a reduction of 21% in the oxygen content when a CaO to biomass ratio of 5 is used. Similarly, calcined dolomite (MgO-CaO) has been used in coal pyrolysis to decrease tar yield and to increase the H/C ratio in the resulting liquid fraction (Yeboah et al., 1980). Therefore, both CaO-MgO and CaO seem to be promising catalysts for catalytic pyrolysis process in an auger reactor since they are also relatively inexpensive and, their uncalcined precursors, greatly abundant.

Conventionally, several processes have been proposed to implement the pyrolysis within a self-sustainable system from an energetic point of view (Meier et al., 2013; Xu et al., 2011). Proposed layouts vary depending on the desired product. When bio-oil is the desired product, char and gas obtained could be combusted to provide the necessary heat for the endothermic pyrolysis and also other intermediate processes, such as the drying of biomass. Some systems propose the introduction of a heat carrier, such as sand (Sirijanusorn et al., 2013). These solids could circulate between the pyrolysis and the combustion reactors, providing the necessary heat for the pyrolysis process. Furthermore, it would be very useful that these solids could also act as catalysts in the pyrolysis reactions.

There are many types of reactors designed and tested for biomass pyrolysis such as free-fall, fluidized-bed, vacuum, ablative, rotating cone and auger (Sirijanusorn et al., 2013; Yildiz et al., 2013). Under this context, the auger reactor has been stated to have high potential in technical and market aspects since its design is relatively simple, applies low carrier gas flow and is suitable for large biomass particle. This type of reactor operates in continuous mode and it has been proved to show an excellent reproducibility and stability (Puy et al., 2011). The auger reactor may also be well suited for small, portable pyrolysis systems in distributed or decentralized processing schemes. However, the catalytic pyrolysis of biomass in an auger reactor has not been widely study. To the best of author's knowledge, there is only one study (Yildiz et al., 2013) showing the *in situ* catalytic pyrolysis of biomass by adding a mixture of commercial ZSM-5 and sand. That work showed that although *ex situ* catalytic upgrading could consume less catalyst, the overall performance of *in situ* catalysis in terms of oil quality is considerably better.

Therefore, the objective of this paper is to study the catalytic pyrolysis of biomass in a single screw auger reactor by using a mixture of sand and a low cost calcium-based material as catalyst (either CaO or CaO-MgO). To reach this aim, the effect of these calcium-based materials on yields and properties of the pyrolysis products are studied, being more widely analysed the liquid product. In addition, the storage stability of the pyrolysis liquids produced is studied following an accelerated aging test under the

following conditions: 24 h at 80 °C. Finally, it is proposed a self-sustainable pyrolysis system, from an energetic standpoint, including both char and gas combustion. The simulation of the energetic integration of the whole system is developed to assess the possibility of being an autothermal process.

2. Methods

2.1. Biomass

The biomass used in the present study was forest pine woodchips (*Pinus halepensis*) including bark, obtained from the north east area of Spain. The biomass was initially dried up to moisture levels lower than 2 wt.% and subsequently milled and sieved to provide a maximum size of 15 mm. The value obtained for LHV was 18.0 MJ/kg (determined by means of a calorimeter IKA C-2000, standard procedure: UNE 164001 EX). Proximate and ultimate analyses of the received biomass are shown in Table 1.

2.2. Materials

Silica sand, calcined calcite (90% CaO, Calcinor) and calcined dolomite (58% CaO, 36% MgO, Calcinor) were used in this work. CaO and CaO-MgO materials were commercially available and obtained after calcination at 900 °C of calcite and dolomite, respectively. These materials were fed as received after sieving; with a particle size distribution in the range of 300–600 µm. Silica sand particle size was in the range of 200–600 µm.

2.3. Auger reactor

Experiments were carried out in an auger reactor of 100 kW_{th} of nominal capacity for woody biomass, operating at atmospheric pressure. A detailed description of the reactor can be found elsewhere (Puy et al., 2011).

Biomass and catalyst diluted with sand were kept in two separated hoppers, and fed to the auger reactor by two variable speed screw feeders, respectively. The reactor was heated by three electrical furnaces disposed in series to provide the energy required by pyrolysis reactions. Three thermocouples were disposed along the reactor to follow the temperature profiles. The mixture of solids and volatile products were separated at the end of the reactor. The solids fell inside a vessel and were recovered at the end of each experiment. The volatile products were directed to a condensation system, as they left the reactor and were cooled down and separated in condensable and non-condensable fractions. The condensable fraction constituted the raw bio-oil. The non-condensable fraction was sampled at ambient temperature using Tedlar bags, once the process steady state was reached. The non-condensable

Table 1
Proximate and ultimate analyses of forest pine woodchips.

Proximate analysis (wt.%) a.r.	Analytical standard	
Moisture	ISO-589-1981	4.0
Ash	ISO-1171-1976	1.1
Volatile	ISO-5623-1974	78.6
Fixed carbon	By balance	16.3
Ultimate analysis (organic fraction) (wt.%) a.r.	Analytical instrument	
C	Thermo flash 1112	49.6
H	UNE EN 5104	6.4
N		0.2
S		<0.1
O	By balance	43.8

a.r., as received; wt., weight.

gas stream was conducted to a burner before leaving the experimental system to the atmosphere.

It should be pointed out that before experimental conditions were chosen, different preliminary tests were carried out at different CaO to biomass ratios (3:1, 1:1, 1:2, 1:3) at 450 °C. Catalysts were diluted (if needed) with sand, keeping a (sand + catalyst) to biomass ratio of 3:1. This solid inventory would be required as heat carrier according to process simulation, as shown later. A lack of balance together with very poor bio-oil yields were observed at high CaO to biomass ratio (3:1, 1:1 and 1:2). This fact was linked to the promotion of secondary reactions leading to tar formation, which was stuck in the pipes of the pilot plant and, eventually, produced operational problems. Thus, a low catalyst to biomass ratio of 1:3 was selected as the optimum value. The non-catalytic run was performed with sand to biomass ratio of 3:1. It is worth commenting that the use of 500 °C as pyrolysis temperature was ruled out since it significantly promoted the occurrence of secondary reactions, leading to both low bio-oil yield and poor mass balance. Thus, biomass and sand (or sand + catalysts) mass flows of 2 kg/h and 6 kg/h, respectively, were fed to the auger reactor at 450 °C. N₂ was used as carrier gas, with a flow of 5 L_h/min. Residence time for solids inside the auger reactor was of 7 min. Experiments duration was approximately of 2 h, being the steady state reached after 45 min.

Once the bio-oil and the solid products were recovered, their respective yields were calculated directly by weight. The gas yield was calculated from N₂ percentage in gas stream, which was used as an internal standard to quantify the outside gas production. Mass balance closed at 100 ± 3%.

2.4. Product characterisation

2.4.1. Gas characterisation

Non-condensable gases were analysed by GC/TCD (HP 5890-Series II) using a Molsieve 5 Å and Hayesep Q columns. The analysed compounds were H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₆, C₂H₄ and C₃H₈.

2.4.2. Char characterisation and CO₂ catalyst carbonation

After experiments, used calcium-based materials and char were separated by sieving. Ultimate, moisture, ash and lower heating value (LHV) analyses were performed to the obtained char, following the same procedures as described for biomass in Table 1. CO₂ carrier carbonation of the calcium-based materials was determined by weight difference by calcination at 850 °C in static air for 3 h.

2.4.3. Bio-oil characterisation

Bio-oil (also named liquid product/fraction) was obtained as a heterogeneous liquid in which two different phases were observed. The sample recovered was homogenised by shaking. The whole sample was treated in aliquots of 50 mL that were centrifuged at 1500 rpm for 1 h. Two liquid phases (aqueous and organic) were subsequently collected by decantation. Then, physicochemical properties were determined for the organic liquid phase. Besides, the chemical composition was determined by GC/MS.

2.4.3.1. Physicochemical properties. These properties were measured for the organic phase according to standard methods: water by Karl Fischer titration according to ASTM E203–96 in a Crison Titromatic KF, pH was measured at room temperature by means of a pH meter Mettler Toledo T50 with an electrode Inlab Micro, total acid number (TAN) was determined by potentiometric titration using also the Mettler Toledo T50 equipment with an electrode DGi118-solvent and following the ASTM D664, density was measured using a syringe of 1 mL by weighting 0.1 mL of sample and viscosity was measured in a rotational viscometer model

Brookfield DV-E following the ASTM D445 Standard Test Method. Finally, ultimate analysis and heating value of organic phase were performed.

2.4.3.2. Liquid composition analysis by GC/MS. The chemical composition of organic phase was analysed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer.

A capillary column, CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m × 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm) was used. An initial oven temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Then, a ramp rate of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 16 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mL/min. The injector, detector and transfer line temperatures were 300 °C, 220 °C and 300 °C, respectively. Sample volumes of 1 μL (1:25, wt.%, in a mixture of 1:1 CH₂Cl₂:C₂H₆O) were injected applying 1:5 split mode, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionisation mode within 35–550 m/z range. Each peak attributed to determined compounds, was integrated according to the corresponding m/z (reported in Table 1S1). The interpretation of the mass spectra given by the GC/MS analyses was based on the automatic library search NIST 2011.

The storage stability of the pyrolysis liquids was studied following an accelerated aging test under the following conditions: 24 h at 80 °C (Oasmaa and Kuoppala, 2003).

2.5. Process simulation

Finally, a simulation process model for a self-sustainable (from an energetic point of view) biomass pyrolysis system has been developed in Aspen Hysys.

3. Results and discussion

The results presented in this paper show the influence of adding calcium-based materials on product distribution and composition during catalytic biomass pyrolysis in an auger reactor. Experiments were repeated three times and average values are shown. In addition, the stability of the organic phase produced is analysed with an accelerated aging test, taking into account its physicochemical properties and its chemical composition. And finally, the process simulation is performed to obtain an energetic analysis and evaluate the possibility of reach a self-sustainable system.

3.1. Catalyst influence on product distribution

The distribution of pyrolysis products (gas, char and the whole liquid product before phase separation) is analysed in terms of their yield (wt.%, g of product/g of biomass fed). Fig. 1 shows the different pyrolysis product yields obtained when calcium-based materials are added. Results obtained with only sand are also shown. Pyrolytic water is included within the liquid yield and the percentage of CO₂ absorbed in calcium-based materials is included as gas yield, being 6.9 wt.% and 5.1 wt.% for the CaO and CaO-MgO runs, respectively, which is in agreement with the higher CO₂ sorption capacity of CaO versus CaO-MgO. As can be observed in Fig. 1, char, gas and liquid yields are not significantly affected when either CaO or CaO-MgO catalysts are added (yields were around 48–50 wt.% for liquid, 25–27 wt.% for char, and 26–27 wt.% for gas). A different behaviour was reported by Yildiz et al. (2013) who found that lower liquid yields were obtained for the catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using a mixture of sand and commercial ZSM-5 (about 50 wt.%),

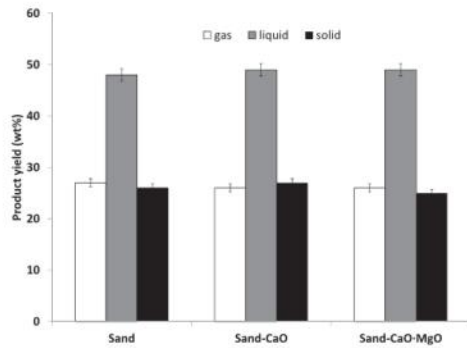


Fig. 1. Effect of catalysts on product yields at 450 °C. CO₂ absorbed in calcareous sorbent is included as gas yield.

compared to the non-catalytic process with sand (about 59 wt.%). Different biomass properties, much higher catalyst to biomass ratio (5:1) and a different experimental setup could explain this different behaviour. According to our experimental setup, it should be commented that both liquid yield and gas residence time (around 4 s) are within the range of intermediate pyrolysis of wood reported in the literature (Bridgwater, 2012), whilst pyrolysis in an auger reactor using heating carriers was claimed to be a fast pyrolysis process (Brown and Brown, 2012; Yildiz et al., 2013). This difference could explain the lower catalyst to biomass ratio requested, since higher contact times in our reactor could clearly promote the occurrence of secondary reactions.

Regarding the use of CaO and CaO-MgO as catalysts in biomass pyrolysis, there have not been found published results where these materials have been used in auger reactors. Some works have analysed the effect of adding these solids in a fluidised bed reactors. For instance, Lin et al., 2010 studied the catalytic pyrolysis of white pine using this type of reactor with a CaO/biomass ratio from 0 to 5 at 550 °C. As expected for fast pyrolysis in fluidised bed reactors (Bridgwater, 2012), a liquid production higher than that found in this work was reported. Conversely, in this work an intermediate pyrolysis takes place and the volatiles released in the process (condensable and non-condensable compounds) are exposed to higher residence time than those usually found in fast pyrolysis (about 2–4 times). So, secondary reactions of organic condensable compounds are favoured, resulting also in lower liquid yields. Additionally, Lin et al. (2010) observed that increasing the CaO to biomass ratio led to an increase in the liquid yield and a slight raise in the char yield, while the gas production decreased. However, they did not found significant variations on the pyrolytic yields at low CaO to biomass ratio, in agreement with the results found in this work.

3.2. Catalyst influence on gas composition

Table 2 shows the average gas composition and LHV for each of the experiments performed. Gas composition shows certain variations for catalytic and non-catalytic runs. Specifically, an increment on H₂ concentration, a slight rise in both CH₄ and CO concentrations and a decrement on CO₂ are observed when CaO or CaO-MgO are used. This fact could be due to CO₂ capture by calcium-based materials according to Eq. (1), which simultaneously favours H₂ production from water gas shift reaction and consequently the methane reforming reaction (Eqs. (2) and (3)). It should be pointed

Table 2
Composition and calorific value of the gas fraction. Char ultimate and proximate analysis.

	Sand	Sand-CaO	Sand-CaO-MgO
Average gas composition (vol.% free of H ₂ O and N ₂)			
H ₂	2.9	8.0	5.1
CO	39.3	41.0	40.5
CO ₂	42.9	34.4	38.7
CH ₄	9.3	10.9	10.2
C ₂ H ₄	1.8	1.9	1.9
C ₂ H ₆	1.7	1.8	1.7
C ₃ H ₆	2.1	2.1	1.8
LHV (MJ/Nm ³)	12.7	14.1	13.2
Pyrolytic char (wt.%)			
Moisture ^a	3.5	5.9	6.3
Ash ^a	3.5	3.6	3.6
C ^b	79.2	76.7	74.9
H ^b	3.6	3.4	3.1
N ^b	0.1	0.1	0.1
S ^b	<0.1	<0.1	<0.1
O ^c	17.1	19.7	21.9
LHV (MJ/kg)	28.9	26.4	26.0

^a As received.

^b Dry base.

^c By difference.

out that only CaO is considered in the carbonation reaction since MgO does not contribute to CO₂ capture at these experimental conditions, which is in agreement with the lower CO₂ concentration found for the CaO experiment.



As mentioned above, the increasing concentration observed for H₂, CH₄ and CO, could also be related to the promotion of cracking reactions since these calcium-based materials have shown some catalytic effect on biomass pyrolysis (Mohan et al., 2006). Accordingly, a higher LHV for those experiments with calcium-based materials is attained, being this improvement more accused for CaO.

3.3. Catalyst influence on char composition

Table 2 also shows the char analysis for the catalytic and non-catalytic runs. The percentages of oxygen in char are higher for those experiments using CaO and CaO-MgO catalysts respect to those for the non-catalytic experiment. It can be assumed that the promotion of secondary reactions by the addition of calcium-based catalysts can lead to the formation of heavy organic compounds as oxygenated polyaromatic compounds, which form carbonaceous deposits throughout retrogressive reactions. Against this background, it should be commented that significant differences in the char yield after catalyst addition are not found although an increase in the relative amount of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons is detected in the bio-oil by GC/MS. On the other hand, it cannot be completely ruled out that some CaCO₃ particles could be deposited on the char surface. CaCO₃ has higher oxygen content than char (48% vs 17%). This fact could lead to an increase in the overall oxygen content of the mixture. Unfortunately, an increase in the ash content of the samples is not observed. Thus, a sole explanation to the higher oxygen content of the pyrolytic char after catalysts addition cannot be stated. On the other hand, carbon shows the opposite trend. Carbon content is higher for the non-catalytic experiment than those using the

calcium-based materials, while the rest of elements remained practically constant. This caused that the LHV of char is higher for the non-catalytic run.

3.4. Catalyst influence on liquid phase

The raw bio-oil recovered from the tests showed a heterogeneous aspect with different liquid phases. After centrifugation, two phases are clearly differentiated. The top phase is fluid and light brown colour. The bottom phase is thicker and dark brown colour.

Regarding water contained in each phase, the bottom phase presented lower moisture percentages (13% in sand tests, 12% in CaO tests and 11% in CaO-MgO tests), being remarkably higher for the top phase (about 50% for the non-catalytic run and about 60% for the catalytic runs). Therefore, taking into account its appearance and water contents, hereinafter the top phase will be named as aqueous phase, and the bottom phase as organic phase.

The results obtained from sand test agree with those observed by Garcia-Perez et al. (2007) from the pyrolysis of pine chips and pine pellets using an auger reactor at 500 °C. These authors also obtained an aqueous top phase, and an oily phase with a 13.5% of water, similar to that found in the present work when only sand is used (13.4%).

3.4.1. Liquid phase yields

Although overall liquid yield is hardly affected, the phase distribution exhibits certain variations, being the formation of organic phase favoured for both catalysts. It is observed that catalyst addition increases the organic phase formation versus the non-catalytic process from 27% to 34% and 31% for CaO and CaO-MgO, respectively. A prevalent abundance of the aqueous phase is in agreement with literature data from pine pyrolysis in auger reactor without heat carriers (Garcia-Perez et al., 2007), which showed more production for the aqueous phase versus the organic phase (around 38 wt.% of the pristine biomass for the aqueous phase compared to about 20 wt.% corresponding to the oily phase). However, it should be highlighted that the use of catalyst lead to an overall increase in the water production, since water percentage in the aqueous phase is greatly increased from about 50 wt.% to 60 wt.% after catalyst addition. Therefore, total water content is increased about 5 nominal points after catalyst addition. It is well-known that calcium-based materials can promote dehydration reactions of the oxygenated species during pyrolysis, leading to an increase in the water yield and a quality enhancement of bio-oils (Lin et al., 2010).

3.4.2. Physicochemical properties of the organic phase

Among the all phases obtained in bio-oil, it is generally accepted, that the organic phase has the best potential properties as renewable feedstock in a refinery. Thus, relevant characteristics for this aim, such as water content, pH, acidity, density, viscosity and oxygen content are analysed in this section for each calcium-based material. Some physicochemical properties for this organic phase are shown in Table 3. This table shows that the organic phase obtained in the non-catalytic run exhibits fuel characteristics comparable to those obtained in other works for biomass pyrolysis (Garcia-Perez et al., 2007; Sirijanusorn et al., 2013). In addition, it can be observed that although the organic phase shows properties that are not within the range of the specifications required in a bio-oil to be used either as fuel or as feedstock in a refinery, the presence of both CaO and CaO-MgO improves some of these properties respect to the non-catalytic process.

Although water content for the catalytic tests is comparable to the result obtained with the non-catalytic run, CaO and CaO-MgO addition produce an outstanding decrement on the total acid

Table 3
Physicochemical properties of the organic liquid phase. Results after accelerated aging tests in parenthesis.

	Sand	Sand-CaO	Sand-CaO-MgO
H ₂ O (wt.%)	13 (13)	12 (12)	11 (11)
pH	2.9 (2.3)	4.3 (3.6)	4.6 (3.6)
TAN (mg KOH/g)	70 (93)	34 (58)	33 (53)
Density at 15 °C (kg/m ³)	1244	1233	1257
Viscosity at 40 °C (cP)	99 (255)	123 (286)	139 (280)
<i>Ultimate analysis (wt.%) a.r.</i>			
C	60.6	67.9	66.8
H	7.7	7.6	7.5
N	0.2	0.3	0.3
S	<0.1	<0.1	<0.1
O ^a	31.5	24.2	25.4
O/C ^b	0.4	0.3	0.3
H/C ^b	1.5	1.3	1.3
LHV (MJ/kg)	22.4	30.2	29.6

^a By balance.

^b mol/mol.

number (TAN) of the bio-oil. The observed trends agree with the elimination of acid compounds in the pyrolysis vapours as reported by Lin et al. (2010) and Lu et al. (2010). As shown later, acid compounds detected by GC/MS were significantly reduced after catalyst addition. This fact points out that CO₂-like compounds can react directly with CaO particles in order to form calcium salts, which are then fixed in the catalyst surface. These results are very satisfactory because high acidity makes the bio-oil harder to be used in pipes and engines, catalyses polymerisation reactions and decreases its stability over time (Stefanidis et al., 2011). In accordance with the exposed results, another improvement observed after use of calcium-based catalysts is the reduction on the oxygen content respect to the non-catalytic run. Much higher oxygen content in bio-oil than that found in conventional fuels causes an increment of corrosiveness and viscosity, as well as low energy density and thermal instability. Since oxygen contents about 20 wt.% are required to be used as feedstock in a refinery, further improvement are still needed (Sanna and Andrése, 2012). Finally, it is worth commenting that, although the aforementioned physicochemical properties for the organic phases are very similar for both CaO and CaO-MgO tests, greater selectivity to the organic phase production is attained for the CaO catalyst. CaO-MgO seems to promote retrogressive reactions, slightly decreasing the content of organic compounds in the organic liquid phase.

3.4.3. Chemical composition

Tentative identification of the compounds of the organic phase is performed by comparing the mass spectra of unknown components with the ones of the NIST 2011 library. Relative area percentage for each chromatographic peak according to *m/z* shown in Table S1 is employed as a semi-quantitative approach. Samples are injected by duplicate and results are an average of the two injections. The GC/MS chromatograms of the three bio-oils are quite similar in composition, differing slightly in the component contents. In general, bio-oil is a complex mixture highly oxygenated with a great number of molecules, which nearly involve all species of oxygenated organics. In this way, the compounds of bio-oils are classified in the following classes: furans, phenols, acids, aldehydes (linear and cyclic), ketones (linear and cyclic), cyclic hydrocarbons, polyaromatics, esters and "others" (Table 4), involving 96 identified compounds according to the NIST 2011 library. In addition, levoglucosan and BTX compounds are separately reported. It can be observed in Table 4 that regardless the nature of process, either catalytic or non-catalytic, phenolic compounds originated from the decomposition of lignin (Lin et al., 2010)

Table 4
Chemical composition of fresh and aged liquid organic phase obtained using calcareous solids as catalysts (area %).

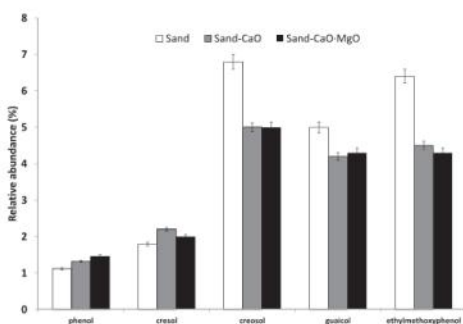
	Initial			Aged		
	Sand	Sand–CaO	Sand–CaO–MgO	Sand	Sand–CaO	Sand–CaO–MgO
Levogluconan ^a	1.6	1.6	1.6	1.7	1.9	2
BTX ^a	0.76	0.74	0.67	0.42	0.60	0.44
Furans	11	8.6	8.7	10	6.3	6.1
Phenols	50	50	50	50	50	52
Acids	7.8	4.5	3.9	8.0	5.1	4.3
Linear-aldehydes	0.25	0.29	0.31	0.17	0.22	0.21
Cyclic-aldehydes	3.0	2.8	2.8	3.2	3.2	3.1
Linear-ketones	8.3	10	9.8	8.5	10	9.3
Cyclic-ketones	4.6	5.1	5.1	5	5	5
Cyclic-hydrocarbons	5.1	5	4.7	4.9	4.9	4.6
Polyaromatics	4.1	7.6	8.9	4.2	8.5	9.0
Esters	3.5	3.2	3.4	3.8	4.1	3.6
Others	0.24	0.21	0.21	0.14	0.22	0.22

^a Not included in their chemical class.

Table 5
System performance results obtained for the different calcium-based catalysts (8000 working hours per year assumed).

	Sand	Sand–CaO	Sand–CaO–MgO
Electricity (MWe)	1.42	1.57	1.32
Bio-oil production (ton/year)	11,093	14,085	13,648
Organic phase in bio-oil (wt.%)	28	37	32
Aqueous phase in bio-oil (wt.%)	72	63	68
kg heat carrier/kg dry biomass	3.4	2.4	4.2
MW organic phase in bio-oil/MW biomass (%)	9.63	17.08	14.68

are the main components in bio-oil. In addition to their influence on instability, it is well-known that the lignin-derived products are mainly responsible for the high molecular weight and viscosity of bio-oils and thus, one of the aims of any upgrading process is to remove these compounds. It can be observed in Table 4 that the addition of calcium-based catalysts does not affect to the overall amount of phenolic compounds. However, a different distribution in the percentage of these compounds after catalyst addition can be observed, since the relative amount of those phenolic compounds with higher oxygen content (Ethylmethoxyphenol, Cresol, and Guaiacol) is reduced (see Fig. 2), whilst the relative amount of those compounds with lower oxygen content (Cresol and Phenol) is increased. Therefore, this transformation is beneficial to the

**Fig. 2.** Effect of catalyst addition on the relative abundance of some phenolic compounds.

decrease of bio-oil oxygen content, regardless either CaO or CaO–MgO is added to the process.

During pyrolysis of holocellulose (hemicellulose and cellulose), two competing pyrolytic pathways are mainly responsible for its primary decomposition: depolymerisation and pyrolytic ring scission. Depolymerisation process through transglycosylation (Mohan et al., 2006; Thangalazhy-Gopakumar et al., 2011) forms various anhydrosugars (mainly levoglucosan), furans and other products; whilst ring-opening reactions of holocellulose forms some volatile molecules, mainly linear carbonyls, after decomposing and reforming reactions. As shown in Table 4, although the levoglucosan area ratio seems not to be affected by the addition of calcium-based catalysts (either CaO or CaO–MgO), the relative amount of furans is slightly decreased. On the other hand, it can be observed that the relative area of the linear carbonyl groups, especially those with lower molecular weight, is increased (e.g. 2-butenal relative amount is increased from about 0.05% to 0.1%). These results are in agreement with those reported by Lin et al. (2010), which stated that “the active quasi-CO₂ intermediates” can react directly with the CaO, leading to a preferred path of decomposition and reforming reactions during cellulose pyrolysis. Unfortunately, GC/MS specifications do not allow quantifying other light organic compounds such as methanol, acetaldehyde, and acetone, among others, which could confirm this reaction mechanism.

Acetic acid was the predominant carboxylic acid in the bio-oils. Acetic acid is produced through removal of acetyl groups in 4-methyl-3-acetylglucuronoxylan (hemicellulose containing glucuronic acid and xylose as its main constituents) and also in a minor extend from cellulose during its pyrolysis (Mohan et al., 2006). The relative amount of this compound was remarkable reduced after addition of calcium-based catalysts (from 5.0% to about 2.5%). Accordingly, an overall reduction in the amount of acid compounds is observed. Again, it is observed that acid compounds CO₂-like substances can react with the CaO (Lin et al., 2010). The presence of acids is detrimental to the use of the organic phase as bio-oil, due to their corrosiveness and because they affect to the stability of the liquid. So, the observed decrement in the overall acids group after CaO or CaO–MgO addition leads to an enhancement of the liquid properties. These results are supported also by the TAN and pH results reported in Section 3.4.2.

From Table 4, it can be also observed that the relative abundance of cyclic-ketones is increased by the addition of calcium-based catalysts. Therefore, it can be stated that CaO can also promote dehydration reactions during pyrolysis, in agreement with the overall increase in the water content of the bio-oil. It is also worth commenting that although the relative amount of BTX

compounds is not increased after the introduction of calcium-based catalysts, catalyst addition seems to promote the formation of polyaromatic compounds, especially retene, which is one of the major products for the pyrolysis of conifer trees (Ramdahl, 1983). Percentages of retene about 1.7% and about 3.0% and 2.7% are obtained for non-catalytic and catalytic runs, respectively. The presence of polyaromatic compounds deserves special attention due to their carcinogenic component. In addition, the formation of this type of compounds can also point out the above mentioned promotion of retrogressive reactions after catalyst addition (Mohan et al., 2006). These reactions seem to be marginally favoured for the CaO-MgO catalyst, since slightly higher concentration of these heavy organic compounds is observed for the bio-oil produced in this experiment. Accordingly, a higher viscosity is attained. Finally, no major differences are found for the other families of compounds after the incorporation of calcium-based catalysts.

Taking into account the obtained results, the addition of low amounts of CaO or CaO-MgO to the pyrolytic process in an auger reactor, produces several benefits since an upgraded bio-oil with lower oxygen content, lower acidity character and higher calorific value is obtained. Unfortunately, it is also worth commenting that calcium-based catalysts slightly favour the formation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons, being this effect more apparent for the CaO-MgO catalyst.

3.4.4. Organic phase stability

According to Elliott et al. (2012a) the major changes in aging take place in carbonyl groups (that could be measured by aldehydes and ketones variations), and water insoluble fractions. Besides, water insoluble compounds are related to the increment on molecular weight distribution and viscosity. So, both composition and viscosity has been stated as parameters for the analysis of the pyrolysis liquid stability.

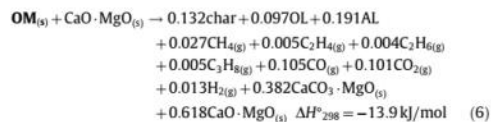
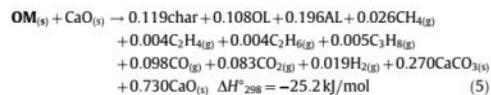
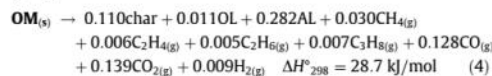
Thus, the viscosity of the three different bio-oils has been measured after an accelerated aging test (80 °C for 24 h). This parameter is found to be variable for all the liquids tested, varying from 99 to 255 cP, 123 to 286 cP, and 139 to 280 cP for the non-catalytic runs, CaO and CaO-MgO, respectively. The relative increase of the viscosity for the non-catalytic bio-oil is higher than that observed for the catalytic upgraded bio-oils. Variations higher than 100% are found in all the cases, which is the limit value accepted for stable bio-oils (Chiaromonte et al., 2007). The observed instability for the liquid samples analysed is coherent with the composition of the samples, which favours the increase of the bio-oil viscosity (Elliott et al., 2012b). GC/MS analysis shows few differences either in the identified compounds or their relative abundances with time. In fact, as can be observed in Table 4, the same dominant organic compounds, associated with phenolic compounds derived from lignin, are found for the three bio-oils. These samples generally present an increment in the relative abundance observed for levoglucosan as well as for acids, cyclic-aldehydes and esters, whilst other families of compounds keep comparable relative values. The pyrolytic organic components formed under reducing conditions, are highly susceptible to oxidation. The normal reaction sequence for such components is formation of alcohols followed by ketones or aldehydes, followed by carboxylic acids. The latter molecules dissociate in the aqueous emulsion, becoming proton donors, and thus tend to increase the acidity of the oil. Esterification reactions between acids and alcohols come to equilibrium and water is generated as a by-product (Elliott et al., 2012b). Accordingly, an increment in the relative abundance of acids, cyclic-aldehydes and esters as well as relevant changes in the acidic character is observed for these bio-oils after accelerated aging. Unexpectedly, similar water percentages are found for the three bio-oils after the aging test, which could be related to the

experimental error of the measurement. Therefore, it can be concluded that the incorporation of calcareous sorbents (either CaO or CaO-MgO) to the heat carriers does not have any major influence on the stability of the bio-oils and further upgrading processes should be carried out for this purpose.

3.5. Catalyst influence on energetic integration

Finally, a simulation process model for a self-sustainable (from an energetic point of view) biomass pyrolysis system has been developed in Aspen Hysys. Fig. 3 shows the simplified layout of the process model proposed. Bio-oil (stream 4 in Fig. 3) is the desired product in the assessed model, allowing the rest of pyrolysis products (char and gas) to be used separately as fuels in secondary combustors. Energy is required for driving the endothermic reactions involved in pyrolysis as well as in the biomass drying step. Pyrolysis reactor is considered to operate at around 450 °C, whereas drying occurs at around 120 °C by putting into contact diluted air at around 250 °C (stream 8) with biomass at ambient temperature (stream 1).

In the proposed layout, either sand as heat carrier or a mixture of sand and calcium-based materials (CaO and/or CaO-MgO) as both heat carrier and catalyst, are introduced in the auger pyrolysis reactor to provide the required heat. For the different mixtures, mass balances from the experimental tests and characterisation results, aid in the determination of a global chemical reaction for describing the pyrolysis process in each case. Global pyrolysis reactions determined when using sand (Eq. (4)), CaO (Eq. (5)) and CaO-MgO (Eq. (6)) are introduced in the auger reactor step of the process model. In all cases, it was assumed that only the organic matter of the biomass ($OM_{(s)}$) interacts in the pyrolysis reaction for giving way to four different fractions: char, organic liquid (OL), aqueous liquid (AL) and a mixture of non-condensable gases (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO, CO_2 and H_2). The CaO and CaO-MgO reactions to form $CaCO_3$, were also taken into account in the pyrolysis process.



Heat carriers are introduced in the pyrolysis reactor at around 790 °C coming from a combustor reactor, where char from pyrolysis is burnt with 20% of air excess. This temperature is estimated as the necessary to ensure complete calcination of $CaCO_3$ in the combustor, according to equilibrium from Baker (1973) and considering an acceptable margin of around 0.05 atm between equilibrium CO_2 partial pressure and CO_2 partial pressure at combustor outlet (Martínez et al., 2012). Based on this temperature, the mass flow rate of the heat carrier flowing from the combustor to the pyrolysis reactor is calculated. In this way, it is ensured the desired temperature (450 °C) in the pyrolysis reactor. Heat carrier at combustor outlet is mainly composed by sand and char ashes, with around 6 wt.% and 11 wt.% of CaO when using CaO-MgO and CaO

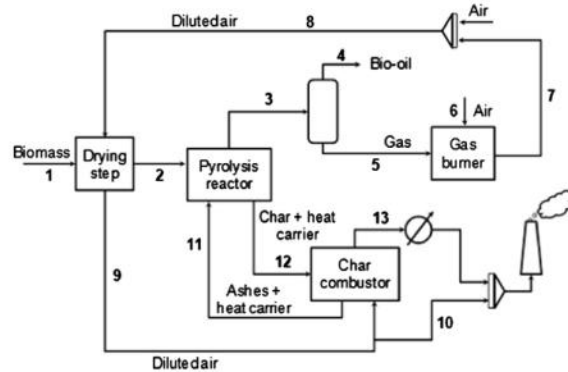


Fig. 3. Layout of the proposed process.

as catalysts, respectively. Combustion gases are cooled down to around 120 °C to produce superheated steam at 60 bar and 425 °C that is expanded in a steam turbine to produce power. Additional superheated steam is produced by the energy recovered inside the combustion chamber. Thermal-to-mechanical efficiency considered for this expansion stage was 25%.

The light gas fraction (mainly CO, CO₂ and CH₄, see Table 2), was separated from the volatiles released in the pyrolysis process at around 35 °C, and it is combusted in a burner with 20% of air excess. Internal heat recovery in this second combustor is not considered. Then, flue gas from this combustion chamber (around 1700–1800 °C, stream 7 in Fig. 3) is mixed with atmospheric air to produce diluted air (around 250 °C, stream 8 in Fig. 3) that is used for biomass drying. Part of the exhaust air from this drying step is recirculated to the char combustor for gas dilution, whereas the non-recycled gas is sent to the stack. On the whole, an energy self-sustained system is obtained where required thermal energies for driving biomass drying and pyrolysis process are supplied by light gas and char combustion, respectively. In addition, an upgraded bio-oil and electricity are produced.

To analyse the effect of catalyst addition on the proposed system performance, a basis for comparison of 5 ton/h of biomass (with 30 wt.% of moisture content) is assumed. Parameters analysed are: (1) electricity generated, (2) bio-oil production, (3) heat carrier circulating from combustor to pyrolysis reactor (per mass unit of dry biomass introduced to the auger reactor), and (4) energy ratio between organic phase in bio-oil and biomass in case both are used as fuels in a combustion process. Results for the different scenarios (sand, CaO/sand and CaO-MgO/sand) are included in Table 5. This Table shows that the electricity generation process shown in Fig. 3 is hardly affected by the heat carrier used, and net electricity produced is around 1.4 MW in each simulated case. Concerning bio-oil production and its organic phase, differences between non-catalytic and catalytic runs become significant, as expected from pilot plant experiments. As stated above, the addition of CaO allows obtaining a bio-oil with a higher organic phase content than that using CaO-MgO, and even larger than that using only sand (see Table 2S). This effect is reflected into a larger energy ratio between the organic phase in bio-oil and the biomass introduced in the auger reactor, both measured through LHV. When the pyrolysis process is performed by using only sand, the energy released by the combustion of the organic phase barely represents around 9.6% of the energy associated to the biomass used. In contrast, this energy ratio increases up to 17.1% when using CaO

and up to 14.7% when using CaO-MgO. Moreover, the exothermicity of the global pyrolysis reaction using CaO results in a lowest circulation between combustor and auger reactor (Table 5). These advantages associated to the use of CaO together with the production of a higher yield of bio-oil with better properties elucidate its potential as catalyst in pyrolysis processes conducted in auger reactors.

4. Conclusions

Catalytic pyrolysis of biomass has been performed in an auger reactor pilot plant. It has been observed that the addition of low cost calcium-based material (CaO and CaO-MgO) improves the bio-oil properties. In comparison with bio-oil found using a non-catalytic solid, both oxygen content and acidity character decrease, while both pH and calorific value increase. In addition, an energy self-sustained system has been proposed for the production of both bio-oil and electricity. The process simulation demonstrated that these catalysts, especially CaO, need a lowest circulation between combustor and pyrolysis reactor and hence the energetic integration is favoured.

Acknowledgements

Authors thank to Spanish MINECO and European Union FEDER funds for providing support for this work (project CTQ2012-37984-C02-01). Authors also thank to Aragon Regional Government (DGA) and the Caixa Bank for partial financial support (Project GA-LC-015/2011). M. Aznar acknowledges the JAE-Doc Contract provided by European Social Found and CSIC. Financial support for I. Martínez during her PhD studies is provided by the FPU programme of the Spanish Ministry of Education (AP2009-3575). J.M. López would also like to thank Spanish MICINN and CSIC for founding his Ramon y Cajal contract (RYC-2009-04483). J.D. Martínez acknowledges to Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, (Colciencias), for his fellowship.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.146>.

References

- Baker, R., 1973. The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23, 733–742.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38, 68–94.
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.* 4, 1–73.
- Brown, J.N., Brown, R.C., 2012. Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology. *Bioresour. Technol.* 103, 405–414.
- Bulushev, D.A., Ross, J.R.H., 2011. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catal. Today* 171, 1–13.
- Chiaromonte, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y., 2007. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew. Sust. Energy Rev.* 11, 1056–1086.
- Elliott, D.C., Oasmaa, A., Preto, F., Meier, D., Bridgwater, A.V., 2012a. Results of the IEA round robin on viscosity and aging of fast pyrolysis bio-oils. *Energy Fuels* 26, 3769–3776.
- Elliott, D.C., Oasmaa, A., Meier, D., Preto, F., Bridgwater, A.V., 2012b. Results of the IEA round robin on viscosity and aging of fast pyrolysis bio-oils: long-term tests and repeatability. *Energy Fuels* 26, 7362–7366.
- García-Pérez, M., Adams, T.T., Goodrum, J.W., Geller, D., Das, K.C., 2007. Production and fuel properties of pine chip bio-oil/biodiesel blends. *Energy Fuels* 21, 2363–2372.
- Kersten, S., García-Pérez, M., 2013. Recent developments in fast pyrolysis of lignocellulosic materials. *Curr. Opin. Biotechnol.* 24, 414–420.
- Khan, M.R., 1987. Production of high quality liquid fuels from coal by mild pyrolysis of coal-lime mixtures. *Fuel Sci. Technol. Int.* 5, 185–231.
- Lin, Y., Zhang, C., Zhang, M., Zhang, J., 2010. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. *Energy Fuels* 24, 5686–5695.
- Lu, Q., Zhang, Z.F., Dong, C.Q., Zhu, X.F., 2010. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: an analytical Py-GC/MS study. *Energies* 3, 1805–1820.
- Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C., 2012. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO_2 capture. *Energy Fuels* 26, 1432–1440.
- Meier, D., Van De Beld, B., Bridgwater, A.V., Elliott, D.C., Oasmaa, A., Preto, F., 2013. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renew. Sust. Energy Rev.* 20, 619–641.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 20, 848–889.
- Oasmaa, A., Czernik, S., 1999. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end-users. *Energy Fuels* 13, 914–921.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., 2003. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy Fuels* 17, 1075–1084.
- Perego, C., Bosetti, A., 2011. Biomass to fuels: the role of zeolite and mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 144, 28–39.
- Puy, N., Murillo, R., Navarro, M.V., López, J.M., Rieradevall, J., Fowler, G., Aranguren, I., García, T., Bartrolí, J., Mastral, A.M., 2011. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Manage.* 31, 1339–1349.
- Ramdahl, T., 1983. Retene – a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306, 580–582.
- Sanna, A., Andrésen, J.M., 2012. Bio-oil deoxygenation by catalytic pyrolysis: new catalysts for the conversion of biomass into densified and deoxygenated bio-oil. *ChemSusChem* 10, 1944–1957.
- Sirjanusorn, S., Sriprateep, K., Pattiya, A., 2013. Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit. *Bioresour. Technol.* 139, 343–348.
- Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Lappas, A.A., Pilavachi, P.A., 2011. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresour. Technol.* 102, 8261–8267.
- Taarning, E., Osmundsen, C.M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S.I., Christensen, C.H., 2011. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy Environ. Sci.* 4, 793–804.
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Gupta, R.B., Fernando, S.D., 2011. Influence of pyrolysis operating conditions on bio-oil components: a microscale study in a pyroprobe. *Energy Fuels* 25, 1191–1199.
- Tingyu, Z., Shouyu, Z., Jiejie, H., Yang, W., 2000. Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. *Fuel Process. Technol.* 64, 271–284.
- Xu, R., Ferrante, L., Briens, C., Berruti, F., 2011. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 91, 263–272.
- Yeboah, Y.D., Longwell, J.P., Howard, J.B., Peters, W.A., 1980. Effect of calcined dolomite on the fluidized bed pyrolysis of coal. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19, 646–653.
- Yildiz, G., Pronk, M., Djokic, M., van Geem, K.M., Ronsse, F., van Duren, R., Prins, W., 2013. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 343–351.

Table 1SI. Chemical compounds found in organic phase of liquid products.

t _R (min)	Q _{ion} (m/z)	Name	Formula	CAS-Number	MW	Chemical class
7.82	43	Acetic acid	C2H4O2	64-19-7	60	Acids
7.93	56	Pentane,2-3-dimethyl-	C7H16	565-59-3	100	Others
7.99	43	2-Pentanone,3-methyl-	C6H12O	565-61-7	100	Ketones
7.99	43	2-Butanone	C4H8O	78-93-3	73	Ketones
8.99	80	1,3-cyclohexadiene	C6H8	592-57-4	80	Cyclocompounds
9.11	80	1,4-cyclohexadiene	C6H8	592-57-4	80	Cyclocompounds
9.38	70	2-Butenal, (E)-	C4H6O	123-73-9	70	Aldehydes
9.67	75	1-Hydroxy-2-propanone	C3H6O2	546-88-3	43	Ketones
9.94	84	3-Penten-2-one	C5H8O	625-33-2	84	Ketones
11.17	86	4-Penten-2-ol	C5H10O	625-31-0	86	Others
11.74	118	Ethane, 1,2-diethoxy	C6H14O2	105-57-7	118	Others
13.00	94	1,3,5- Heptatriene, (E,E)-	C7H10	17679-93-5	94	Others
13.47	92	Toluene	C7H8	108-82-3	92	Aromatics
13.78	114	5-Hexenoic acid	C6H10O2	1577-22-6	114	Acids
14.10	114	Pentanal, 2,4-dimethyl-	C7H14O	27944-79-2	114	Aldehydes
14.53	84	Cyclopentanone	C5H8O	120-92-3	84	Cyclocompounds
15.54	96	3-Furaldehyde	C5H4O2	498-60-2	96	Aldehydes
16.29	96	Furfural	C5H4O2	98-01-1	96	Aldehydes
16.74	98	Cyclopentanone, 2-methyl-	C6H10O	1120-72-5	98	Cyclocompounds
17.11	98	2-Furanmethanol	C5H6O2	98-00-0	98	Cyclocompounds
17.33	114	3-methyl-2-hexanone	C7H14O	2550-21-2	114	Ketones
17.66	102	Acetic anhydride	C4H6O3	108-24-7	102	Ketones
17.98	106	p-xylene	C8H10	106-42-3	106	Aromatics
19.01	104	1,3,5,7-cyclooctatetraene	C8H8	629-20-9	104	Cyclocompounds
19.54	96	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	C6H8O	1120-73-6	96	Cyclocompounds
19.75	110	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	C6H6O2	1192-62-7	110	Ketones
20.02	136	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	C10H16	75-19-4	136	Cyclocompounds
21.94	111	4-cyclohepten-1-amine	C7H13N	53783-90-7	111	Cyclocompounds
22.05	110	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	C6H6O2	620-02-0	110	Aldehydes
22.21	96	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O	2758-18-1	96	Cyclocompounds
22.62	94	Phenol	C6H6O	108-95-2	94	Phenols
23.02	136	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	C10H16	4724-89-4	136	Cyclocompounds
23.41	110	4,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C7H10O	22748-16-9	110	Cyclocompounds
23.63	110	Cyclopentene, 1-(1-methylethyl)-	C8H14	1462-07-3	110	Cyclocompounds
24.50	136	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylindene)		99805-90-0	136	Cyclocompounds
24.58	134	o-cymene	C10H14	527-84-4	134	Aromatics
24.77	134	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C10H14	80-71-7	134	Cyclocompounds
25.02	136	D-LIMONENE	C10H16	5989-27-5	136	Cyclocompounds
25.29	110	2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O	1121-05-7	110	Cyclocompounds
25.58	98	4-methyl-5-H-furan-2-one	C5H6O2	6124-79-4	98	Ketones
25.84	108	Phenol, 2-methyl-	C7H8O	95-48-7	108	Phenols
26.27	124	2-cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	C8H12O	30434-65-2	124	Cyclocompounds
26.70	108	p-CRESOL	C7H8O	106-44-5	108	Phenols
27.43	124	Phenol, 2-methoxy- or guaiacol	C7H8O2	90-05-1	124	Phenols
27.89	124	Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	C8H12O	932-66-1	124	Ketones
28.44	126	Maltol	C6H6O3	118-71-8	126	Ketones
28.53	126	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl,2-hydroxy-	C7H10O2	21835-01-8	126	Ketones
29.69	107	Phenol, 2,4-dimethyl-	C8H10O	105-67-9	122	Phenols
29.77	107	Phenol, 2,3-dimethyl-	C8H10O	526-75-0	122	Phenols

Table 1S1. Chemical compounds found in organic phase of liquid products (Continue).

t _R (min)	Q _{ion} (m/z)	Name	Formula	CAS-Number	MW	Chemical class
30.36	107	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	90-00-6	122	Phenols
30.48	107	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O	95-87-4	122	Phenols
31.01	107	4-methoxy,3-methylphenol	C8H10O2	14786-82-4	138	Phenols
31.33	110	CATECHOL	C6H6O2	120-80-9	110	Phenols
31.48	123	CREOSOL	C8H10O2	93-51-6	138	Phenols
31.80	59	alpha-terpineol	C10H18O	98-55-5	154	Cyclocompounds
32.07	121	Phenol,2,4,6-trimethyl-	C9H12O	527-60-6	136	Phenols
32.71	97	5-hydroxymethylfurfural	C6H6O3	67-47-0	126	Aldehydes
33.09	121	Phenol, 2-ethyl, 5-methyl-	C9H12O	1687-61-2	136	Phenols
33.84	107	Benzenemethanol, 4-hydroxy-	C7H8O2	623-05-2	124	Phenols
34.6	137	Phenol, 4-ethyl,2-methoxy-	C9H12O2	2785-89-9	152	Phenols
34.84	124	1,2-Benzenediol, 4- methyl-	C7H8O2	452-86-8	124	Phenols
35.23	104	1H-Indene-1-one,2,3-dihydro-	C9H8O	83-33-0	132	Cyclocompounds
35.97	135	2-Methoxy-4-vinylphenol	C9H10O2	7786-61-0	150	Phenols
36.86	134	Phenol, 4-(2-propenyl)-	C9H10O	501-92-8	134	Phenols
37.18	138	1,4-Benzenediol, 2,6-dimethyl-	C8H10O2	654-42-2	138	Phenols
37.35	164	EUGENOL	C10H12O2	97-53-0	164	Phenols
37.68	137	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C10H14O2	2785-87-7	166	Phenols
37.11	123	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2	2896-60-0	138	Phenols
39.01	151	VANILLIN	C8H8O3	121-33-5	152	Phenols
39.14	164	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C10H12O2	97-54-1	164	Phenols
40.60	164	trans-Isoeugenol	C10H12O2	5932-68-3	164	Phenols
41.77	151	APOCYNIN	C9H10O3	498-02-2	166	Phenols
42.01	60	LEVOGLUCOSAN	C6H10O5	498-07-7	162	Cyclocompounds
42.68	151	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-,methyl ester	C9H10O4	3943-74-6	182	Esters
43.00	137	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C10H12O3	2503-46-0	180	Ketones
44.45	137	4-((1-E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	C10H12O3		180	Phenols
44.70	151	alpha-Amino-3'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone	C9H11NO3	90765-44-9	181	Ketones
45.02	169	Naphtalene,1-methyl-7-(1-methylethyl)-	C14H16	490-65-3	184	Aromatics
45.94	91	alpha-Ylangene	C15H24		204	Cyclocompounds
46.61	137	Homovanillic acid	C9H10O4	306-08-1	182	Acids
49.14	178	2- Propenal, 3-(4-hydroxy-3 methoxyphenyl)-	C10H10O3	458-36-6	178	Aldehydes
54.50	91	Phenanthrene,7-ethenyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-4a,7-dimethyl-1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1 α ,4 α ,10 α)]-	C19H28O	26549-04-2	256	Aromatics
55.68	159	1-Phenanthrene,2,5-dimethyl-	C20H28O	24305-50-5	284	Aldehydes
57.70	206	Phenanthrene ,2,5-dimethyl-	C16H14	3674-66-6	206	Aromatics
57.99	254	Bicyclo[3,1,0]hexan-2-one,6,6-dicyano-5-(1-cycloocten-1-yl)-	C16H18N2O		254	Ketones
58.55	223	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	C18H22	6566-19-4	238	Aromatics
59.29	223	4,4'-Diisopropylbiphenyl	C18H22	18970-30-4	238	Aromatics
60.03	205	9-Ethyl-10-methylanthracene	C17H16	19713-49-6	220	Aromatics
60.57	221	1-[4-(2-p-Tolylvinyl)phenyl]ethanone	C17H16O		236	Ketones
60.74	254	1,7,7-Trimethyl-3-phenethylidenebicyclo[2.2.1]heptan-2-one	C18H22O		254	Ketones
61.35	219+220	Retene	C18H18	483-65-8	234	Aromatics
63.01	226	1,1'-Biphenyl,2,2'-dimethyl-6,6'-dinitro-	C14H12N2O4	55153-02-1	272	Aromatics
63.45	137	Homovanilyl alcohol	C9H12O3	2380-78-1	168	Phenols
63.58	239	Methyl dehydroabietate	C21H30O2	1235-74-1	314	Esters
64.68	316	Methyl abietate	C21H32O2	127-25-3	316	Esters
66.79	149	Diisooctyl phthalate	C24H38O4	131-20-4	390	Esters

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

Table 2SI. Temperature, mass flow and composition of the main streams in Fig.1 when using CaO as heat carrier

Stream no.	kg/s	T (°C)	Mass fraction (%)											
			OM	LO	LA	O ₂	N ₂	H ₂ O	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂₊	
1	1.39	25	70.0	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-	-	-
2	0.97	116	99.4*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0.49	35	-	37.0	63.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.13	35	-	-	-	-	0.7	-	-	8.5	56.0	24.5	0.8	9.5
7	0.82	1869	-	-	-	3.3	65.0	6.3	-	-	-	25.4	-	-
8	8.4	250	-	-	-	21.3	75.6	0.6	-	-	-	2.5	-	-
10	4.1	123	-	-	-	20.3	72.0	5.3	-	-	-	2.4	-	-
13	5.1	790	-	-	-	6.3	66.9	6.7	-	-	-	20.1	-	-

*Dry biomass has negligible ash and SiO₂ contents of 0.56 % and 0.06 %, respectively

ARTÍCULO IV



AUTORES: Veses A, Aznar M, Callén MS, Murillo R, García T.

TÍTULO: An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties.

REFERENCIA: *Fuel* 2016; 181: 430–437.



Full Length Article

An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using calcined limestone as a heat carrier with catalytic properties



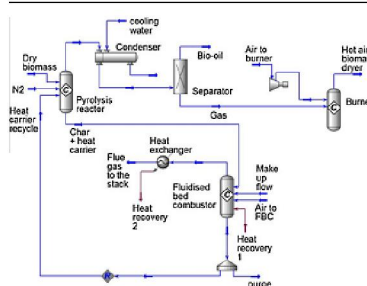
A. Veses, M. Aznar, M.S. Callén, R. Murillo, T. García*

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain

HIGHLIGHTS

- An integrated process for upgraded bio-oil production was assessed.
- Catalytic pyrolysis of wood biomass was studied in an Auger reactor.
- Char combustion was studied in a fluidised-bed reactor.
- Full regeneration of heat carrier catalytic properties was not accomplished.
- Char combustion was feasible from environmental and operational points of view.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 March 2016

Received in revised form 3 May 2016

Accepted 3 May 2016

Keywords:

Biomass
Catalytic pyrolysis
Char combustion
Auger reactor
Fluidised-bed reactor

ABSTRACT

The production of upgraded bio-oils by an integrated process using a mixture of calcined limestone and sand as a heat carrier with catalytic properties was experimentally studied at pilot scale. The integrated process consisted of two main steps: biomass catalytic pyrolysis in an Auger reactor for bio-oil production and char combustion in a fluidised-bed combustor for heat carrier heating and regeneration. A temperature of 450 °C was fixed as an optimum value to carry out the catalytic pyrolysis step. Temperatures ranging from 700 to 800 °C were assessed in the char combustor. Process simulation demonstrated that solid recirculation from the combustor to the pyrolysis reactor was marginally affected in this temperature range. However, an optimum char combustion temperature of 800 °C was selected from an environmental point of view, since lower polyaromatic emissions were detected whilst NO_x emissions were kept under the legislation limits. Under designated conditions, several pyrolysis-combustion cycles were carried out. A moderate deactivation of the catalyst by partial carbonation was found. This fact makes necessary the incorporation of a purge and an inlet of fresh heat carrier in order to maintain the bio-oil quality in the integrated process.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: tomas@icb.csic.es (T. García).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.006>
0016-2361/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Considering the increase on the demand of energy, new clean and renewable sources are emerging in order to minimise the environmental impact associated to the use of fossil fuels. Valorisation

of lignocellulosic biomass from pyrolysis process is in increasing research, becoming one of the most promising thermo-chemical conversion technologies [1]. Pyrolysis allows the conversion of biomass into value-added chemicals and potential fuels in the form of gas, solid and especially in the form of liquid. This liquid, also called bio-oil, presents higher energy density than solid biomass and can be easily stored and transported, making it a good potential candidate to be used as a new sustainable energy vector [1,2]. Although there are several activities taking some steps forward in the commercialization of bio-oil for energy applications [3], its use as a fuel is limited due to its specific properties. Thus, its high oxygen content, its remarkable acidic character and its chemical instability [4] makes it difficult to be applied directly in power generation. As a result, the bio-oil needs to be upgraded in order to make it suitable for current infrastructures.

There are several technologies relying on bio-oil upgrading which are trying to eliminate the oxygen-containing molecules by increasing the H/C ratio, being in situ catalytic pyrolysis one of the most promising. It is well known that the reactor design and the proper selection of the catalysts play a fundamental role in this kind of technology. Ideally, the catalysts employed should be highly active, selective to particular products, resistant to deactivation, readily recycled and whenever possible, cheap and widely distributed. Although different and relatively high value catalysts have been tested for biomass catalytic pyrolysis, including microporous zeolites, mesoporous M415 and mesoporous aluminosilicates [5,6], some low-cost catalysts such as bulk metal oxides [7], sulphide/oxide, alumina, metals supported mainly on alumina [8], clay materials [9] or industrial wastes, such as red mud [9,10], have also been tested with relative success for biomass catalytic pyrolysis.

In order to evaluate the industrial prospects of the biomass pyrolysis, the use of Auger type reactors can be highlighted [11,12]. This type of reactors has a simple design that allows the user to work with low carrier gas flow and with large biomass particles showing an excellent reproducibility and stability [13,14]. Moreover, they are easy-scalable and can be applicable for small, medium and portable pyrolysis systems in distributed or decentralised areas. In this type of reactors, where the heat input is indirect, the use of a heat carrier at commercial scales is very recommendable in order to provide the required high rates of heat transfer [15]. Indeed, several authors [15,16] working on an Auger reactor using heat carriers without catalytic properties, have already reported liquid yields quite similar (75 wt.%) to those obtained by flash pyrolysis on fluidised-bed reactors. In this line, some of the main companies in the field, such as ABRI-tech in Canada, Lurgi-Ruhrigas process in Germany or Renewable Oil Intel in USA have already implanted large scale Auger reactors [4]. These advances at industrial scales, together with the fact that the catalytic pyrolysis of biomass in an Auger reactor has been only studied for a few researches [17], raise an attractive investigation field.

Several layouts for the pyrolysis process have also been proposed to reach a global self-sustainable performance from an energetic point of view [3,18,19]. In a previous work developed in our group, both oxygen content and acidity of bio-oils were found to decrease in woody biomass pyrolysis carried out in an Auger reactor when low-cost materials, such as CaO/sand or CaO/MgO/sand mixtures, were used as both in situ catalysts and heat carriers [20]. Moreover, the self-sustainable performance of the pyrolysis system (operating at 450 °C) followed by the char combustion process (operating at about 800 °C) was theoretically demonstrated from an energetic standpoint. The process simulation demonstrated that the circulation of solids required between the pyrolysis and the combustor reactor was the lowest using CaO/sand mixture. In that work, the pyrolysis step was also experimentally tested in a pilot-scale Auger reactor for a certain CaO to biomass ratio but the

performance of the char combustion step and its influence on the overall process was not carried out. Herein, a fluidised-bed reactor is proposed as an appropriate technology to carry out this step, since it would facilitate both the solids transport in the system and the char total combustion [21]. Besides, this type of combustor would be a suitable technology for the energetic use of biomass char because of its advantages in terms of reduction of pollutant emissions and flexibility [22].

Therefore, the initial objective of this work is to study experimentally the char combustion process in a fluidised-bed combustor at temperatures ranging from 700–800 °C, using a CaO + sand mixture as heat carrier with catalytic properties. After that, a study of the performance of the integrated system during cyclic operation was carried out.

2. Material and methods

2.1. Biomass and materials

The biomass used in the present study was forest pine woodchips (*Pinus halepensis*) containing bark, obtained from north-east area of Spain (Ansó, Huesca) and was supplied by AFPURNA S.L. The fresh biomass was first dried up to moisture levels lower than 2 wt.% and then was milled and sieved providing a maximum nominal size of 15 mm. The lower heating value (LHV) of the biomass was 18.0 MJ/kg (measured experimentally with a calorimetric bomb IKA C-2000 using the standard procedure UNE 164001 EX). Proximate analysis of the received biomass showed a moisture percentage of 4.0 wt.% (ISO-589-1981), ash proportion of 1.1 wt.% (ISO-1171-1976), volatile matter of 78.6 wt.% (ISO-5623-1974), whilst fixed carbon was 16.3 wt.% (determined by balance). Ultimate analysis of the received biomass showed a composition of C: 49.6 wt.%, H: 6.4 wt.%, N: 0.2 wt.%, S: <0.1 wt.% (by Thermo flash 1112, UNE EN 5104) and O: 43.8 wt.% (by balance). Biomass was initially dried up to <2 wt.% moisture. Silica-based sand and calcined calcite (90% CaO, Calcinor) were also used in this work. CaO was commercially available and obtained after calcination of calcite at 900 °C. Silica-based sand particle size distribution was in the range of 200–600 µm and particle size distribution for CaO was in the range of 300–600 µm. Pyrolytic char was obtained from biomass pyrolysis process at 450 °C using the Auger reactor facility previously described.

2.2. Simulation process

Aspen Hysys simulation software was used to simulate the process. The layout was based on the self-sustainable biomass pyrolysis system proposed in a previous work [20], where CaO/sand mixture was proposed as a heat carrier with catalytic properties. Process simulation allowed determining the different operational parameters in the char fluidised-bed reactor to carry out the combustion process at different temperatures (700 °C, 750 °C and 800 °C) whilst maintaining the biomass catalytic pyrolysis parameters at the optimal conditions [20]. Under these conditions, the overall simulation process determined the solids circulating from the pyrolysis reactor to the combustor, which can be modified by the amount of inert sand circulating in the integrated process.

2.3. Auger reactor experiments

Pyrolysis experiments were conducted in an Auger reactor plant of 100 kW_{th} of nominal capacity for woody biomass. A detailed description of the reactor can be found elsewhere [9,23]. The experiments were carried out at atmospheric pressure, continuously feeding biomass and a mixture of sand and CaO as heat

carrier. Pyrolysis process was conducted under the optimal operating conditions achieved in the previous study: pyrolysis temperature: 450 °C; biomass mass flow: 2 kg/h; solid residence time: 7 min; biomass to CaO ratio of 3:1; heat carrier (sand + CaO) to biomass ratio of 3:1; and N₂ as inert gas (100 ml/min). Non catalytic tests working with sand were also conducted for comparative purposes. Once the bio-oil and the solid products were recovered, their respective yields were calculated directly by weight. The gas yield was calculated from the N₂ percentage in the gas stream, which was used as an internal standard to quantify the outside gas production. It should also be noted that the mass balance closed at 100 ± 5%. It is worth noting that three replicate runs were carried out for the non-catalytic pyrolysis test and using CaO as catalyst, showing similar liquid, solid and gas yields with acceptable experimental error (lower than 5.0%).

2.4. Fluidised-bed reactor experiments

The combustion of the solid mixture composed of char and heat carrier was carried out in a fluidised-bed reactor. The system comprises a 3 m length tubular stainless steel reactor with an inner diameter of 150 mm, including a freeboard of 200 mm. The temperature and the pressure were monitored by several thermocouples and pressure transducers disposed along the reactor. Downstream the reactor, two high-efficiency cyclones and two heat exchangers were located in order to adequate the gas stream both for separating the suspended particles and for collecting the condensed water, respectively. The volume of gas generated was measured by means of a vortex-type gas counter located at the final section. Finally, the non-condensable gas stream was conducted to a burner before leaving the experimental system to the atmosphere. A scheme of the fluidised-bed reactor pilot plant is shown in Fig. 1.

Initially, the performance of the fluidised-bed combustor was carried out by preparing mixtures of sand, CaO and pyrolytic biomass char and subsequently were burnt with 20 vol.% of air excess. The lower heating value (LHV) of the pyrolytic char was 29.1 MJ/kg (measured experimentally with a calorimetric bomb IKA C-2000 using the standard procedure UNE 164001 EX). Proximate analysis of the pyrolytic char showed a moisture percentage of 6.1 wt.% (ISO-589-1981) and ash proportion of 3.5 wt.% (ISO-1171-1976). Ultimate analysis of the pyrolytic char showed a composition of C: 76.4 wt.%, H: 3.9 wt.%, N: 0.1 wt.%, S: <0.1 wt.% (by Thermo flash 1112, UNE EN 5104) and O: 19.6 wt.% (by balance). Several temperatures from 700 to 800 °C were tested. Ratios of char to heat carrier at the different temperatures were determined according to the results obtained from the simulation process. Several tests working with merely sand as heat carrier were also simulated. Considering a particle size distribution between 0.2 and 0.6, fluidization velocity was ensured to be maintained in the range of 0.32–0.36 m/s, fulfilling the limitations of the terminal velocity to the full range of particles. Under these conditions, gas residence time was estimated to be in the range of 1.3–1.5 s. It is worth noting that three replicate runs were carried out for the non-catalytic pyrolysis test by using sand as a heat transfer, showing similar emissions with acceptable experimental error.

2.5. Experimental procedure for cycling operation

In order to study the self-sustained system, several tests comprising both, the biomass catalytic pyrolysis in the Auger pilot plant and the char combustion in a fluidised-bed reactor, were carried out. Once accomplished, the heat carrier (sand + CaO) + ash mixture was recovered and recirculated to the pyrolysis facility, completing one whole cycle. This process was performed three

times. For each experiment, product characterization was carried out as the following section describes.

2.6. Product characterization

2.6.1. Pyrolysis gas characterization

Non-condensable gases were analysed by GC/TCD (HP 5890-Series II) using Molsieve 5 Å and Hayesep Q columns. The analysed compounds were H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₆, C₂H₄ and C₃H₈.

2.6.2. Bio-oil characterization

Bio-oil obtained as a heterogeneous liquid was separated in two different phases. The whole sample was centrifuged at 1500 rpm for 1 h and the aqueous and organic phases were subsequently collected by decantation. In order to characterize the organic liquid fraction, considered the best potential as a renewable stock to be used in a bio-refinery, some physicochemical properties such as pH, total acid number (TAN) and water content were measured and, the calorific value and the ultimate analysis were also determined. Finally, a semi-quantitative approach of the chemical composition of bio-oil was determined by GC/MS. A widely description about the process carried out has been added as Supporting Information.

2.6.3. Measurement of the heat carrier carbonation

The experimental procedure was conducted as follows in a thermobalance SETARAM Setsys. First, the sample was heated (30 °C/min) in N₂ atmosphere up to 900 °C and kept for 10 min. The sample was cooled down to 650 °C and then was kept at the same temperature for 10 min in N₂/CO₂ (85%/15%) atmosphere. Finally, the sample was heated (30 °C/min) in N₂ atmosphere up to 900 °C and kept for 10 min.

2.6.4. Combustion gas characterization and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) trapping system

On-line characterization of the combustion gases was carried out by a TESTO 350 XL analyzer situated downstream of the fluidised-bed combustion pilot plant exhaust. O₂, CO, CO₂, NO_x and SO₂ were analysed. At the same point, a flow sampling system was installed to capture PAH emissions. The used trapping system was formed by: a quartz filter (47 mm diameter) to determine particulate phase PAH followed by two connected steel tube cartridges (gas phase PAH) packed with 1.5 g of XAD-2 resin and supported by quartz wool. The resins system was kept at 120 °C in order to avoid water condensation. Previous to the sampling, filters and XAD-2 resins were Soxhlet extracted with DCM for 24 h to remove potential contaminants during the analytical method. PAH were quantified according to previous publications using a gas chromatography mass spectrometry mass spectrometry (GC–MS–MS) technique [24,25]. A detailed description of the PAH analysis was provided as Supporting Information, Table S1.

3. Results and discussion

3.1. Operational parameters

Aspen Hysys simulation software was used to determine the process parameters of the integrated system required to operate the fluidised-bed reactor at different combustion temperatures. These parameters using either merely silica-based sand or CaO/sand mixture as heat carriers are shown in Table 1. It is worth commenting that 650 °C was initially ruled out as a potential char combustion temperature since, at these conditions, the carbonation reaction of CaO to CaCO₃ would be favoured [26], likely deactivating the catalytic properties of the heat carrier for the subsequent

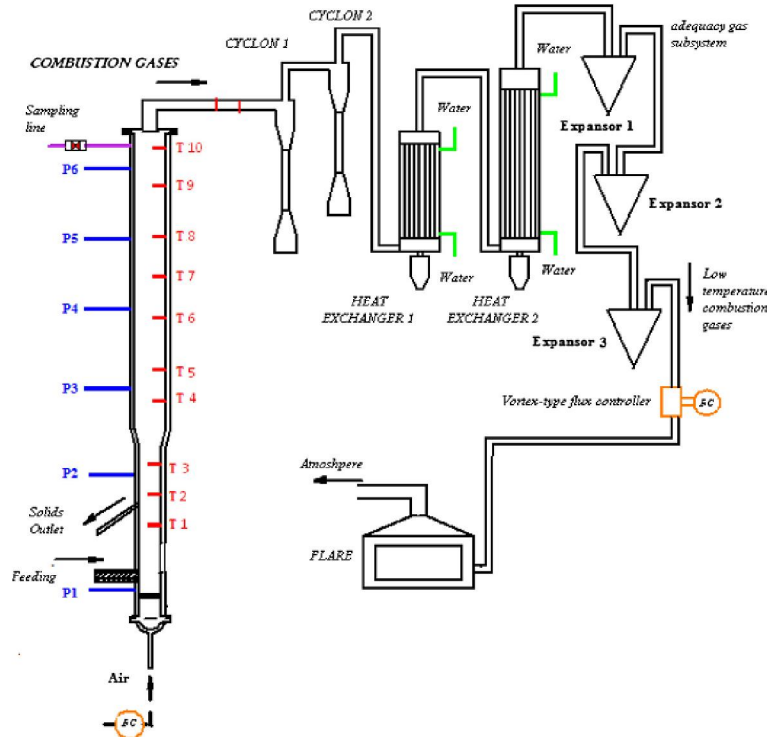


Fig. 1. Fluidised-bed reactor pilot-scale scheme.

Table 1
Process parameters in the integrated process obtained from Aspen Hysys simulation. Pyrolysis reactor: Temperature: 450 °C; Biomass mass flow: 2 kg/h.

Sand			CaO + sand		
T_{Comb} ^a (°C)	Ratio carrier/biomass ^b	Feeding ^a (kg/h)	T_{Comb} ^a (°C)	Ratio carrier/biomass ^b	Feeding ^a (kg/h)
800	3.7	8.2	800	2.7	6.2
750	4.3	9.3	750	3.0	6.7
700	5.1	11.0	700	3.4	7.7

^a Fluidised-bed reactor.
^b Auger reactor.

pyrolysis step. A temperature higher than 800 °C was not used due to technical limitations. In Table 1, it is shown that the inventory of solids required in the integrated system was lower using a CaO/sand mixture as heat carrier. This result is in line with previously published data [20], showing that the incorporation of CaO as heat carrier with catalytic properties favoured the energetic integration of the process. Additionally, Table 1 pointed out that whilst the demand of heat carrier to be recirculated into the pyrolysis reactor using a CaO/sand mixture as heat carrier was hardly affected by the char combustion temperature (from 700 °C to 800 °C), fluidised-bed reactor temperature had a significant influence in the inventory of solids to be recirculated using merely sand as heat carrier.

3.2. Char combustion in fluidised-bed reactor

Combustion of char and heat carrier (either sand or CaO + sand) mixtures were performed in the range of 700–800 °C as previously explained in Section 2.4. Under those conditions, pollutant emissions were on-line analysed. Turning on to the results obtained, it can be mentioned that SO₂ emissions were not detected, as expected, according to the very low S content in the biomass. Regarding the NO_x emissions showed in Fig. 2A, it can be highlighted that both, the emissions produced when CaO was co-fed and also those produced when merely sand was used, were under the limits permitted according to the legislation for emissions from medium combustion plants using biomass (500 mg/Nm³, at 6 vol.% O₂, for new plants of 1–5 MW and 300 mg/Nm³ at 6 vol.% O₂ for plants of 5–50 MW) [27] and even taking into account the more restrictive legislation for larger combustion plants (250 mg/Nm³ at 6 vol.% O₂) [28].

NO_x formation is a complex process affected by numerous parameters, such as combustion temperature, fuel chemical properties, devolatilisation conditions and the mixture between fuel and oxidiser [29–31]. At the studied temperature range, it can be assumed that the formation of thermal NO_x was not relevant since temperature values were well below to those that could promote thermal NO_x (around 1500 °C in the flame) [21]. The formation of NO_x from biomass is not only temperature sensitive, but also

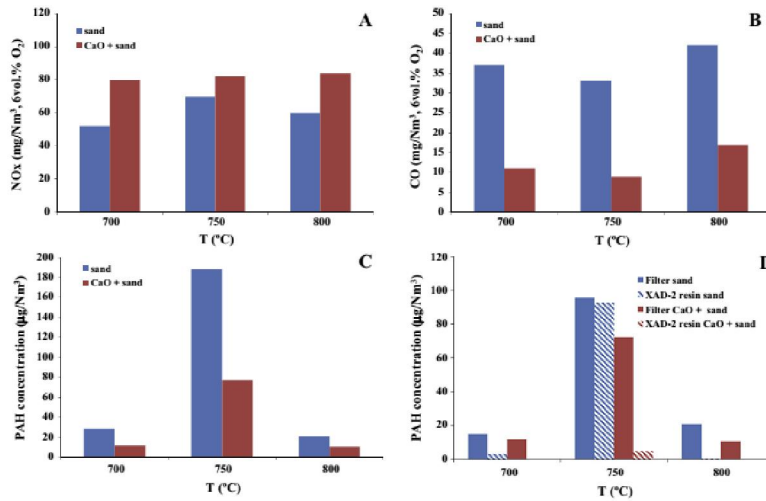


Fig. 2. (A) NO_x emissions (mg/Nm^3 , 6 vol.% O_2), (B) CO emissions (mg/Nm^3 , 6 vol.% O_2) and (C) and (D) Distribution of PAH emissions ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) between quartz filter (solid phase) and XAD-2 resins (gas phase) in the combustion process of biomass char and heat carrier mixtures.

largely dependent on the N content of the char, its reactivity and the available oxygen concentration at the initial combustion sections of the furnace [32,33]. In line with this, results plotted in Fig. 2A did not show relevant differences in NO_x emissions with temperature variation for the catalytic and non-catalytic tests. Thus, NO_x emissions can be mainly related to char composition. Comparing sand and CaO + sand runs, it can be stated that the presence of CaO slightly increased NO_x emissions. This negative effect can be explained taking into account the potential reducing effect of char over NO_x by catalysing the NO reduction by CO [34]. In agreement with this, a lower CO production (Fig. 2B) was observed in the CaO + sand experiments.

Regarding CO emissions, it has been reported that several parameters that could control its formation include temperature, particle size, residence time and mixing efficiency [31]. CO emissions are mainly due to incomplete combustion and belong to the category of unburned pollutants [21]. As can be observed in Fig. 2B, very low CO concentrations were emitted at each temperature. For both series (sand and CaO + sand), it was observed that CO emission profiles showed a minimum at 750 °C. It is noteworthy that CO emissions observed at lower temperature were marginally higher, probably due to a slightly poorer combustion of the char. Likewise, slightly higher CO concentrations were also emitted at 800 °C. At this process conditions, the gas velocity in the reactor was increased, which could favour the elutriation of fine char particles before their complete oxidation, preventing the total fuel combustion and conversion into CO_2 and H_2O .

Moreover, CaO incorporation to the heat carrier exerted a noteworthy positive effect on the CO emissions. The lower CO emissions observed when CaO was present could be likely due to a certain enhancement of shift reaction, caused by CO_2 capture by calcium-based materials. This effect was more relevant at the lower temperatures where carbonation was favoured. In any case, the contribution of CO conversion to CO_2 production was marginal due to the very low CO concentrations (below 0.1 vol.%).

Finally, PAH emissions were also determined for each temperature by measuring its emissions during the stationary step of the experiments, as it has been detailed in Section 2.6.4 and in the Supporting Information. A detailed description of the evolution of the PAH individual compounds can also be found in the Supporting Information (Tables S2–S4). The more abundant compounds were naphthalene and phenanthrene. It is worth commenting that the concentration of naphthalene was rather high compared to the other compounds. This result was in line with published data since naphthalene has been usually reported as a major product of pyrolysis and incomplete combustion processes [35,36]. It is generally accepted that the formation of PAHs entails a very complex mechanism. Briefly, a possible route could be the incomplete combustion, causing the emission of fragments of the char aromatic structures. A correlation between PAH and CO emissions appears when this mechanism is prevalent. Another possibility is the pyrolysis and pyrosynthesis route, coming from polymerization reactions of radicals formed during char devolatilisation [37–39]. It is worth commenting that although the biomass particles were previously pyrolysed, a non-negligible amount of volatile matter was still present in the char (30 wt.% approximately) because of the mild pyrolysis temperatures. Therefore, these volatiles can be released as radicals during the initial steps of the char combustion process that takes place at higher temperature than pyrolysis and, eventually, lead to PAH formation. Accordingly, PAH emission profiles with the char combustion temperature should be explained taking into account both routes for PAH formation, radical pyrosynthesis and char incomplete combustion.

Fig. 2C shows the evolution of the PAH emissions with respect to the temperature. Firstly, the contribution of the incomplete combustion route was assessed. Both series (either sand or CaO + sand tests) showed a maximum at 750 °C, being those PAH emissions found at either 700 °C or 800 °C significantly lower. Clearly, this emission pattern cannot be directly correlated to an incomplete char combustion process since the lowest CO emissions were produced at 750 °C. This fact could suggest that the contribution of

the char incomplete combustion route to the PAH emissions profile was not the prevalent mechanism and that the pyrosynthetic route should have a predominant role.

At the top of the reactor, where the radical interactions were produced [37], PAH formation by the pyrosynthetic route was significantly influenced by the gas residence time. At 700 °C, it could be expected that a longer residence time of the radicals could facilitate their total oxidation. Accordingly, low PAH emissions were detected at these experimental conditions (see Fig. 2C). As the char combustion temperature was further increased up to 750 °C, volatiles residence time was decreased. Thus, it could be assumed that radical total oxidation could become more difficult [40], promoting PAH formation and release. Accordingly, it was observed that the formation of light gas-phase PAH (with 2–3 aromatic rings), both in solid and gas phase, was strongly promoted. This result could also be in line with a lower gas residence time, decreasing the probability of radical interactions and preventing the formation of high molecular weight PAHs. Finally, total PAH emissions were surprisingly reduced at 800 °C. At this temperature, only solid phase PAHs emissions trapped in the filter were mostly detected in the exhaust gases. This fact could be tentatively linked to a lower probability for radical interactions, which might promote the formation of volatile organic compounds lighter than PAHs. The formation of this type of non-refractory compounds, which could be burned easier, might explain the decreased PAH emissions observed under these experimental conditions. Additionally, it cannot be completely ruled out that the elutriation of char aromatic fragments could have a role on the total PAH emissions found for the sand test at 800 °C. Accordingly, a different emission pattern was found for this experiment, since it was observed that PAH with four or more aromatic rings accounted for 90 wt.% of the total PAH emissions, which is in line with the fact that CO emissions significantly increased at 800 °C. For the CaO + sand test, it was observed that although CO emissions were also increased at 800 °C, overall PAH emissions were reduced; especially those related to PAHs with four or more aromatics rings, which only accounted for 4 wt.% of the total PAHs emissions. A cracking effect of the CaO could explain this scenario. Indeed, it is worth highlighting that total PAH emissions were significantly reduced incorporating CaO as heat carrier in the whole temperature range. As can be observed in Fig. 2C, total PAH detected in the CaO + sand tests decreased about 35% at 700 °C, 60% at 750 °C and 50% at 800 °C with respect to the sand tests, being the lowest emissions obtained at 800 °C. Additionally, some subtle differences were also found in the PAH emission partitioning between the solid and gas phase depending on the nature of the heat carrier, see Fig. 2D. Thus, whilst PAH emissions were mostly detected in the filter (as solid phase) for the CaO + sand tests, PAH emissions in the gas phase were a significant fraction of the total PAH emissions for the sand tests, except at 800 °C. This behaviour could be related to the presence of porous calcined limestone where PAH adsorption could be produced. Therefore, it can be stated that the incorporation of CaO to the heat carrier had two positive effects on the PAH emissions. Firstly, a cracking effect, since the total amount of PAH emissions was significantly decreased [41] and, secondly, an adsorbent effect, since PAH emissions were mostly retained in the solid phase by means of the CaO porosity. As result, it can be concluded that the incorporation of calcined limestone as heat carrier to the integrated process could help to control PAH emissions by using modern particulate matter emissions-control equipment. This conclusion agrees with previously reported results for PAH emissions related to coal combustion [42]. In summary, 800 °C was selected as the optimum temperature since PAH emissions were minimised without significantly affecting CO and NOx emissions, compared to those obtained at lower temperatures. Besides, at this temperature, the complete calcination of CaCO₃ in the combustor

would be practically ensured, according to equilibrium from Baker [26] and considering an acceptable margin of around 0.05 atm between equilibrium CO₂ partial pressure and CO₂ partial pressure at the combustor exit [43].

3.3. Catalytic pyrolysis cycles using CaO + sand as heat carrier

Several catalytic pyrolysis–combustion cycles were performed in order to assess the influence of the cyclic process on the yields and quality of the products obtained after catalytic pyrolysis steps. According to previous data, a char combustion temperature of 800 °C was fixed. Table 2 points out that the liquid, solid and gas yields showed comparable values, about 46, 25 and 27 wt.%, respectively, after three pyrolysis–combustion consecutive cycles. Unfortunately, some differences were found in the yield to organic phase. Thus, a continuous decrease after cycling operation from 37 to 33 wt.% was observed, which could be related to a promotion of dehydration reactions during the upgraded process. Additionally, fuel properties of this organic phase were also analysed and reported in Table 2. Whilst pH value was reduced from 4.2 to 3.5, as the process cycles were conducted, oxygen content was

Table 2

Product yields, fuel properties, bio-oil chemical composition and gas composition obtained after three cycles of catalytic pyrolysis using CaO + sand mixtures as heat carrier with catalytic properties. Non-catalytic test (sand) is attached for comparative purposes.

	Pyrolysis experiment			
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Non-catalytic
Yields				
Liquid (wt.%)	46.5	45.8	46.1	45.8
Gas (wt.%)	24.2	25.6	25.3	26.5
Solid (wt.%)	27.6	26.9	27.5	26.7
Organic phase in the liquid fraction (wt.%)	37.9	36.2	33.1	27.0
Fuel properties				
H ₂ O (wt.%)	14.4	15.9	16.0	13
pH	4.2	3.4	3.5	2.9
TAN (mg KOH/g)	32.5	35.2	36.4	70.0
HHV (MJ/kg)	29.6	27.5	24.7	22.4
Ultimate analysis				
C (wt.%)	67.6	66.2	63.4	60.6
H (wt.%)	8.2	8.1	8.0	7.7
N (wt.%)	0.17	0.2	0.4	0.2
S (wt.%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
O (wt.%)	24.0	25.5	28.2	31.5
O/C (mol/mol)	0.3	0.3	0.4	0.5
H/C (mol/mol)	1.3	1.5	1.5	1.5
Chemical composition				
Phenols (area %)	48.5	44.2	46.6	51.5
Acids (area %)	4.1	6.4	6.7	7.1
Aldehydes (area %)	3.1	7.2	6.7	6.2
Furans and furfurals (area %)	4.0	8.0	8.0	12.7
Ketones (area %)	14.1	11.7	10.6	8.7
Cyclic-HC (area %)	4.1	3.5	3.6	3.6
Aromatic-HC (area %)	15.5	12.9	12.4	5.1
Levogluconan ^a (area %)	0.7	1.4	1.4	1.4
Esters (area %)	4.4	4.4	3.8	3.3
Gas composition (free of H₂O and N₂)				
H ₂ (vol.%)	11.9	5.6	5.0	2.9
CO (vol.%)	40.2	43.6	42.5	39.3
CO ₂ (vol.%)	27.2	31.7	34.2	42.9
CH ₄ (vol.%)	12.1	11.7	11.2	9.3
C ₂ H ₄ (vol.%)	2.4	3.2	3.1	1.8
C ₂ H ₆ (vol.%)	2.5	2.3	2.2	1.7
C ₃ H ₈ (vol.%)	2.4	2.0	1.9	2.1
LHV (MJ/Nm ³)	14.0	16.5	15.8	12.7

HC: Hydrocarbons.

^a Not included in their chemical class.

increased and, in turn, a poorer calorific value was obtained. Chemical composition determined by a semi-quantitative analysis by GC/MS was in line with the higher acidity and the decreasing deoxygenation rate (see Tables 2 and S5 Supporting Information). Thus, it can be observed that as cycles were conducted, not only the relative amount of aromatic compounds and ketones decreased, but also other undesired oxygenate compounds, such as acids and aldehydes, increased. Indeed, chemical composition of the bio-oil tended to that composition found for the non-catalytic biomass pyrolysis experiment. These results clearly evidenced that a deactivation of the CaO catalysts was taking place.

In order to clarify this deactivation process, a semi-quantitative thermogravimetric experiment of the heat carrier mixture obtained after the combustion step was carried out. In this experiment, an initial decarbonation step up to 900 °C in N₂ atmosphere was followed by a carbonation stage at 650 °C (20 vol.% CO₂ in N₂) and a final decarbonation step in N₂ atmosphere up to 900 °C. These thermograms, added in Fig. 3 show the evolution of several peaks. The first peak about 400 °C can be related to the dehydration of calcium hydroxide. It can be observed how the intensity of this peak was significantly decreased and almost disappeared after three cycles. A lower CaO hydration capacity with the number of cycles was in line with the increasing proportion of water phase obtained in the upgraded bio-oil. Fig. 3 also shows a second broad peak with the maximum located at approximately 725–750 °C, which can be tentatively assigned to the decarbonation of limestone. This peak area remarkably increased after the first and the second cycle and, then, decreased after the third cycle, suggesting that CaCO₃ decarbonation was not complete after the char combustion stage. Surprisingly, it was observed that the area of this peak was significantly higher than the one obtained after a subsequent carbonation step and that its initial loss of mass was shifted to lower temperature. These features could be related to the presence of some organic compounds strongly adsorbed on the CaO porosity, as previously commented. Therefore, it can be concluded that partially carbonated and saturated CaO seemed to be recirculated to the pyrolysis reactor after the combustion process, clearly modifying the catalytic properties of the heat carrier. This conclusion was in line with the differences found in the gas stream composition after the catalytic pyrolysis experiments as showed in Table 2. Thus, it can be observed that CO₂ and H₂ compositions were slightly modified, increasing the CO₂ concentration and, on the contrary, decreasing the H₂ concentration. CO₂ capture, promoted in this case by CaO, which simultaneously favours H₂ production from water gas shift reaction and the methane reforming reaction, was slightly reduced and in turn, the catalytic role of

CaO during the upgrading process could be negatively affected. Hence, it can be stated that the reaction of “the active quasi-CO₂ intermediates” with the partially carbonated CaO could be also hindered, which has been reported as one of the preferred path of catalytic upgrading reactions during biomass catalytic pyrolysis using calcium-based sorbents [7,20]. Additionally, it cannot be totally ruled out that heat carrier composition was varied during cycling operation, increasing sand to CaO ratio and in consequence, slightly decreasing the bio-oil quality. This could be explained by the difference on the physical properties between sand and CaO. The porous nature of CaO, together with its lower relative density with respect to sand and the attrition phenomena produced, could produce some changes on the distribution of the mixture due to elutriation of CaO particles with the gas stream. Likewise, ash biomass content after char combustion could be another parameter leading to a decreasing CaO proportion in the heat carrier. Therefore, all these factors could explain the deactivation observed for the catalytic properties of the heat carrier during cyclic operation, which ranged from 8% to 10% per cycle for each of the different bio-oil properties reported in Table 2.

Against this background, it can be concluded that it would be necessary to incorporate both a purge and an inlet of fresh heat carrier (CaO + sand) in order to keep on the stability of the catalytic pyrolysis process. To analyse the effect of these modifications on the performance of the simulated integrated process during cyclic operation, a basis for comparison of 5 ton/h of biomass (with 30 wt.% of moisture content) was assumed. The influence of the purge on the amount of electricity generated was evaluated whilst the other process outputs during bio-oil production were maintained. It can be observed that the electricity generation process is marginally affected by the amount of purge, and net electricity produced only decreased from 1.57 to 1.52 MWe for 1 ton/h of fresh heat carrier fed to the combustion reactor, which accounted for 9% of the total amount of heat carrier circulated in the integrated process. It should be pointed out that although more stable catalysts could be developed, a purge and inlet of fresh heat carrier should be always implemented in the integrated process, eluding the ash enrichment of the recirculated solids during cyclic operation using heat carriers. Finally, it is worth commenting that although the use of calcined calcite has shown very promising results, further research should be carried out in order to find more active catalysts during cyclic operation. Moreover, the addition of plastics promoters could be an interesting approach to increase the quality of the pyrolytic bio-oils.

4. Conclusions

Biomass catalytic pyrolysis and char combustion tests were performed in an Auger reactor pilot plant and in a fluidised-bed reactor pilot plant, respectively. It was demonstrated that a self-sustained process entailing pyrolysis and combustion processes using calcined limestone and sand mixtures as heat carrier with catalytic properties, could be successfully integrated in order to obtain an upgraded bio-oil. Solid recirculation between pyrolysis and combustion reactors was marginally influenced by char combustion reactor temperature. A combustion temperature of 800 °C seemed to be the optimum value from an environmental point of view, not only keeping the emission values of NO_x under the limit established by legislation but also providing lower PAH emissions in the gas combustion stream. Finally, a moderate deactivation of the catalyst by partial carbonation and strong adsorption of organic compounds was found after the char combustion experiments. This scenario would imply the incorporation of both a purge and an inlet of fresh heat carrier (CaO + sand) in order to keep the quality of the bio-oil obtained during the catalytic

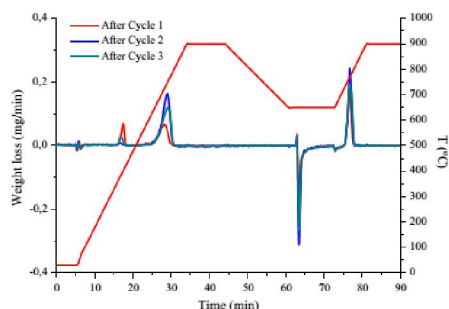


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of CaO (fresh and used after the different pyrolysis-combustion cycles).

pyrolysis process. This purge slightly decreased the energetic integration of the proposed process from 1.57 to 1.52 MWe for 1 ton/h of fresh heat carrier fed to the combustion reactor, which accounted for 9% of the total amount of heat carrier circulated in the integrated process.

Acknowledgements

Authors thank to Spanish MINECO and European Union FEDER funds for providing support for this work (projects CTQ2012-37984-C02-01 and ENE2015-68320-R).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.006>.

References

- [1] Bridgwater AV. Biomass fast pyrolysis. *Therm Sci* 2004;8(2):21–49.
- [2] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* 2004;18(2):590–8.
- [3] Meier D, Van Der Beld B, Bridgwater AV, Elliot DC, Oasmaa A, Preto F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;20:619–41.
- [4] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68–98.
- [5] Taarning E, Osmundsen CM, Yang X, Voss B, Andersen SI, Christensen CH. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy Environ Sci* 2011;4:793–804.
- [6] Perego C, Bosetti C. Biomass to fuels: the role of the zeolite and mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;144:28–39.
- [7] Lin Y, Zhang C, Zhang M, Zhang J. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidised-bed reactor. *Energy Fuels* 2010;24:5686–95.
- [8] Bulushev DA, Ross JRH. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catal Today* 2011;171:1–13.
- [9] Veses A, Aznar M, López JM, Callén, Murillo R, García T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an Auger reactor using low cost materials. *Fuel* 2015;141:17–22.
- [10] Yathavan BK, Agblevor FA. Catalytic pyrolysis of pinyon-juniper using red mud and HZSM-5. *Energy Fuels* 2013;27:6858–65.
- [11] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 2006;20:848–89.
- [12] Papari S, Hawboldt K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: focus on kinetic models. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;52:1580–95.
- [13] Puy N, Murillo R, Navarro MV, López JM, Rieradevall J, Fowler G, et al. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an Auger reactor. *Waste Manage* 2011;31:1339–49.
- [14] Ingram I, Mohan D, Bricka M, Steele P, Strobel D, Mitchell B, et al. Pyrolysis of wood and bark in an Auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy* 2008;614–25.
- [15] Brown JN, Brown RC. Process optimization of an Auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology. *Bioresour Technol* 2012;103:405–14.
- [16] Liaw SS, Zhou S, Wu H, García-Pérez M. Effect of pretreatment temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the Auger pyrolysis of Douglas fir wood. *Fuel* 2013;103:672–82.
- [17] Yildiz G, Pronk M, Djokic M, Van Geem KM, Ronsse F, Van Duren R, et al. Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapor phase upgrading. *J Anal Appl Pyroly* 2013;103:343–51.
- [18] Xu R, Ferrante L, Briens C, Berruti F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. *J Anal Appl Pyroly* 2011;91:263–72.
- [19] Yildiz G, Ronsse F, van Duren R, Prins W. Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;57:1596–610.
- [20] Veses A, Aznar M, Martínez I, Martínez JD, López JM, Navarro MV, et al. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an Auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour Technol* 2014;162:250–8.
- [21] Khan AAH, de Jong W, Janssens PJ, Spliethoff H. Biomass combustion in fluidised bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel Process Technol* 2009;90:21–50.
- [22] Pereira CC, Pinho C. Determination of fluidised bed combustion kinetic and diffusive data of four wood chars from the central region of Portugal. *Energy Fuels* 2013;27:7521–30.
- [23] Martínez JD, Murillo R, García T, Veses A. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous Auger reactor. *J Hazard Mater* 2013;261:637–45.
- [24] Callén MS, de la Cruz MT, López JM, Murillo R, Navarro MV, Mastral AM. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas-particle partitioning of PAH at Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 2008;73:1357–65.
- [25] Callén MS, López JM, Mastral AM. Apportionment of the airborne PM10 in Spain. Episodes of potential negative impact for human health. *J Environ Monit* 2012;14:1211–20.
- [26] Baker R. The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. *J Appl Chem Biotechnol* 1973;23:733–42.
- [27] Directive EU 2015/2193.
- [28] Directive EU 2010/75.
- [29] Glarborg P, Jensen AD, Johnsson JE. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Prog Energy Combust Sci* 2003;29(2):89–113.
- [30] Di-Nola G, De-Jong W, Spliethoff H. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: partitioning of the fuel-bound nitrogen. *Fuel Process Technol* 2010;91:103–15.
- [31] Bartolomé C, Gil A. Emissions during co-firing of two energy crops in a PF pilot plant: cynara and poplar. *Fuel Process Technol* 2013;113:75–83.
- [32] Tillman DA. The combustion of solid fuels and wastes. San Diego: Academic Press; 1991.
- [33] Kaynak B, Topal H, Atımtay AT. Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidised bed. *Fuel Process Technol* 2005;86:1175–93.
- [34] Permchart W, Kouprianov VI. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidised-bed combustor firing various biomass fuels. *Bioresour Technol* 2004;92:83–91.
- [35] Williams PT, Taylor DT, Horne PA. Polycyclic aromatic hydrocarbons in polystyrene derived pyrolysis. *J Anal Appl Pyroly* 1993;25:325–34.
- [36] Jenkins BM, Jones DA, Turn SQ, Williams RB. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmos Environ* 1996;30:3825–35.
- [37] Mastral AM, Callén MS, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel* 1996;75:1533–6.
- [38] Tuominen J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry and method development in supercritical fluid chromatography [Publication 60]. Espoo: Technical Research Centre of Finland; 1990.
- [39] Flagan RC, Seinfeld JH. Fundamentals of air pollution engineering. Englewood Cliffs (NJ): Prentice-Hall; 1988.
- [40] Mastral AM, Callén MS, Murillo R, García T. Combustion of high calorific value waste material. Organic atmospheric pollution. Combustion of high calorific value waste material. Organic atmospheric pollution. *Environ Sci Technol* 1999;33:4155–8.
- [41] Abu El-Rub Z, Brauner EA, Brem C. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification process. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:6911–9.
- [42] Mastral AM, García T, Callén MS, López JM, Murillo R, Navarro MV. Effects of limestone on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions during coal atmospheric fluidised bed combustion. *Energy Fuels* 2001;15(6):1469–74.
- [43] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades JC. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO₂ capture. *Energy Fuels* 2012;26:1432–40.

An integrated process for the production of lignocellulosic biomass pyrolysis oils using limestone as a heat carrier with catalytic properties

A. Veses, M. Aznar, M.S. Callén, R. Murillo, T. García*

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain.

Supporting information

METHODS

M.1 Liquid chemical composition analysis by GC/MS.

The chemical composition of the organic liquid phase was determined by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer. A capillary column, CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m x 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 µm) was used. An initial oven temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Then, a ramp rate of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 16 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mL/min. The injector, detector and transfer line temperatures were 300 °C, 220 °C and 300 °C, respectively. Sample volumes of 1 µL (1:25, wt.%, in a mixture of 1:1 CH₂Cl₂:C₂H₆O) were injected applying 1:5 split mode, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionisation mode within 35–550m/z range. Each peak attributed to determined compounds, was integrated according to the corresponding m/z obtained for each compound (Table S7). The interpretation of the mass spectra given by the GC/MS analyses was based on the automatic library search NIST 2011.

M.2 PAH analysis

The following PAH (naphthalene (Np), acenaphtylene (Acy), acenaphthene (Ace), phenanthrene (Phe), anthracene (An), 2+2/4-methylphenanthrene (2+2/4MePhe), 9-methylphenanthrene (9MePhe), 1-methylphenanthrene (1MePhe), 2,5-/2,7-/4,5-

dimethylphenanthrene (DiMePhe), fluoranthene (Flt), pyrene (Py), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (Chry), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[j]fluoranthene (BjF), benzo[e]pyrene (BeP), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), dibenz[a,h]anthracene (DahA), benzo[ghi]perylene (BghiP) and coronene (Cor) were quantified using gas chromatography mass spectrometry mass spectrometry (GC-MS-MS).

Briefly, the filter and the resins were extracted individually by Soxhlet with dichloromethane (DCM) after the addition of a deuterated standard solution (Ace-d10+An-d10+BaA-d12+BaP-d12+BghiP-d12) for 24 hours. Samples were concentrated by a rotary evaporator and afterwards by a nitrogen stream flow until 1 ml. Concentrated samples were cleaned through a silica gel column (1 g, pre-cleaned by Soxhlet with DCM and heated for at least 1 hour at 150°C) with Na₂SO₄ anhydrous at the top. The column was eluted/conditioned with 10 mL DCM before addition of the sample. The concentrated raw extract was loaded on top of the column and the sample was eluted with 15 mL of DCM. After elution, sample was further concentrated in a pure N₂ stream. The solvent was exchanged to n-hexane and p-terphenyl native was added as recovery standard keeping a final volume of 1 ml.

Each PAH compound was quantified by GC-MS-MS operating at electron impact energy of 70 eV and using multiple reaction monitoring (MRM) and MS/MS modes for the ion preparation according to Table S3. A Varian Select PAH capillary column (30 m x 0.25 mm internal diameter x 0.25 μm film thickness) was used to quantify PAH and 1 μL of sample was injected in splitless mode. The GC conditions were: 1.5 ml/min Helium flow; temperature-time programme: 70°C, 1 min, increasing 10°C/min till 325°C and isotherm for 13.5 minutes. The injector temperature was set to 280°C, the transfer line to 300°C and the ion trap to 200°C. The identification and PAH quantification were done according to retention times with standard solutions and the internal standard method relative to the closest eluting PAH surrogate.

The PAH quantification was performed by the internal standard method. PAH calibration curves were prepared (5/50-900 ng/ml) and the relative response factors (RRF) of the individual PAH were used to calculate the mass for each compound. For each individual PAH coefficients of determination were $R^2 > 0.99$.

Concentration of PAH in the combustion samples below the detection limit were considered as non-detected (N.D.) and those with concentrations between the detection limit and quantification limit were considered as below the quantification limit (<L.Q.) and they were not quantified.

Quality control

Blank filters and resins after the addition of a deuterated PAH sample were individually extracted and the same protocol than the combustion samples was performed. The average blank concentration was subtracted from each sample to correct for the whole extraction and analysis procedures. The method detection limits were calculated by analyzing blank filters for particulate PAH and XAD-2 resins for gas-phase PAH after applying the same protocol than combustion samples. Limits of detection were calculated as three times the standard deviation of the blank filters and resins, respectively. The instrument detection limits were also determined by analyzing several replicates of a low concentration PAH standard (5 ng/ml)

Respective values of relative standard deviations (RSD) for the relative response factors of the calibration curves were always lower than 30% fulfilling the criterion suggested by EPA (EPA/625/R-96/010b Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air Second Edition Compendium Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268 January 1999).

TABLES

Table S1. Composition conditions for PAH quantification by GC-MS-MS

PAH	Abbreviation	Precursor Ion	Quantification Ion	Ion Preparation
Naphthalene	Np	128	102	MS/MS
Acenaphthylene	Acy	152	150	MRM
Acenaphthene-d10	Ace-d10	162	160	MRM
Acenaphthene	Ace	153	151	MRM
Fluorene	Fl	165	163	MS/MS
Phenanthrene	Phe	178	152	MRM
Anthracene-d10	An-d10	188	160	MRM
Anthracene	An	178	152	MRM
2+2/4-Methylphenanthrene	2+2/4MePhe	191	189	MRM
9-Methylphenanthrene	9MePhe	191	189	MRM
1-Methylphenanthrene	1MePhe	191	189	MRM
2,5/2,7/4,5-Dimethylphenanthrene	DiMePhe	206	191	MS/MS
Fluoranthene	Flt	202	200	MRM
Pyrene	Py	202	200	MRM
p-terphenyl	p-TP	230	215	MRM
Benzo(a)anthracene-d12	BaA-d12	240	236	MRM
Benzo(a)anthracene	BaA	228	226	MRM
Chrysene	Chry	228	226	MRM
Benzo(b)fluoranthene	BbF	252	250	MS/MS
Benzo(k)fluoranthene	BkF	252	250	MS/MS
Benzo(j)fluoranthene	BjF	252	250	MS/MS
Benzo(e)pyrene	BeP	252	250	MRM
Benzo(a)pyrene-d12	BaP-d12	264	260	MRM
Benzo(a)pyrene	BaP	252	250	MRM
Indenopyrene	IcdP	276	274	MRM
Dibenzo(a,h)anthracene	DahA	278	276	MRM
Benzo(ghi)perylene-d12	BghiP-d12	288	284	MRM
Benzo(ghi)perylene	BghiP	276	274	MRM
Coronene	Cor	300	298	MS/MS

Table S2. Concentration of PAH ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) in the filter quantified by GC-MS-MS

PAH compound in filter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Sand			CaO + Sand		
	700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
Naphthalene	14.07	36.23	2.10	11.31	60.07	8.23
Acenaphthylene	0.30	1.79	<L.Q.	0.07	2.44	0.59
Acenaphthene	N.D	0.00	N.D	N.D	0.03	N.D
Fluorene	N.D	N.D	N.D	0.00	N.D	N.D
Phenanthrene	<L.Q.	56.59	N.D	<L.Q.	5.29	1.43
Anthracene	N.D	0.20	<L.Q.	<L.Q.	0.21	<L.Q.
2+2/4 MePhe	0.00	N.D	N.D	N.D	<L.Q.	0.00
9 MePhe	0.00	0.00	N.D	N.D	<L.Q.	N.D
1 MePhe	0.00	N.D	N.D	N.D	<L.Q.	N.D
DiMePhe	0.00	0.00	N.D	0.00	0.00	0.00
Fluoranthene	N.D	0.38	N.D	N.D	0.71	<L.Q.
Pyrene	N.D	<L.Q.	N.D	N.D	0.31	N.D
Benzo(a)anthracene	0.00	<L.Q.	0.92	0.00	0.31	0.00
Chrysene	<L.Q.	0.00	0.85	N.D	0.33	<L.Q.
Benzo(b)fluoranthene	0.00	<L.Q.	2.03	N.D	0.28	<L.Q.
Benzo(k)fluoranthene	0.00	0.07	1.96	0.05	0.30	0.09
Benzo(j)fluoranthene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo(e)pyrene	0.29	<L.Q.	2.38	<L.Q.	0.28	<L.Q.
Benzo(a)pyrene	0.28	0.10	2.02	0.12	0.40	0.00
Indenopyrene	0.00	0.06	2.06	0.07	0.32	0.09
Dibenzo(a,h)anthracene	0.00	0.07	2.11	0.07	0.32	0.07
Benzo(ghi)perylene	0.00	0.07	2.22	0.08	0.36	0.11
Coronene	0.00	0.06	2.18	0.06	0.32	0.06
TOTAL	14.93	95.62	20.85	11.83	72.27	10.66

<L.Q : Under limit of quantification ; N.D: No detected

Table S3. Concentration of PAH ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) in the first XAD-2 resin quantified by GC-MS-MS

PAH compound first XAD-2 resin ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Sand			CaO + Sand		
	700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
Naphthalene	2.33	76.95	N.D.	<L.Q.	4.13	N.D.
Acenaphthylene	0.14	4.79	N.D.	<L.Q.	0.27	N.D.
Acenaphthene	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.
Fluorene	N.D.	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	<L.Q.
Phenanthrene	<L.Q.	8.59	N.D.	<L.Q.	0.46	N.D.
Anthracene	N.D.	0.52	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2+2/4 MePhe	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9 MePhe	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
1 MePhe	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DiMePhe	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoranthene	N.D.	1.06	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.
Pyrene	N.D.	0.55	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)anthracene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chrysene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(b)fluoranthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(k)fluoranthene	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	<L.Q.
Benzo(j)fluoranthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
Benzo(e)pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
Benzo(a)pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
Indenopyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
Dibenzo(a,h)anthracene	N.D.	N.D.	0.05	N.D.	N.D.	0.00
Benzo(ghi)perylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
Coronene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TOTAL	2.47	92.61	0.09	0.00	4.86	0.00

<L.Q : Under limit of quantification ; N.D: No detected

Table S4. Concentration of PAH ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) in the second XAD-2 resin quantified by GC-MS-MS

PAH compound Second XAD-2 resin($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Sand			CaO + Sand		
	700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
Naphthalene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenaphthylene	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenaphthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluorene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Phenanthrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Anthracene	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.
2+2/4 MePhe	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9 MePhe	<L.Q.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1 MePhe	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DiMePhe	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoranthene	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)anthracene	0.19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chrysene	<L.Q.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(b)fluoranthene	<L.Q.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(k)fluoranthene	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(j)fluoranthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<L.Q.
Benzo(e)pyrene	0.19	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)pyrene	0.23	0.12	0.12	N.D.	N.D.	N.D.
Indenopyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibenzo(a,h)anthracene	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(ghi)perylene	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Coronene	N.D.	N.D.	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.
TOTAL	0.61	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00

<L.Q : Under limit of quantification ; N.D: No detected

Table S5. Individual compounds quantified by GC/MS for the upgraded bio-oil

t(min)	Compound Name	Cycle		
		1	2	3
7.72	Acetic acid	2.58	5.25	5.62
7.86	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-	2.29	1.40	1.26
8.85	1,3-cyclohexadiene	0.17	0.25	0.34
8.96	1,4-cyclohexadiene	0.22	0.32	0.34
9.27	2-Butenal, (E)-	0.04	0.23	0.29
9.49	2-Hydroxyacetaldehyde	1.06	5.24	4.59
9.79	3-Penten-2-one	0.19	0.25	0.36
11.01	4-Penten-2-ol	0.13	0.23	0.17
11.57	Ethane, 1,2-diethoxy	1.18	0.05	0.04
12.81	1,3,5- Heptatriene, (E,E)-	0.13	0.12	0.11
13.28	Toluene	0.80	0.90	1.16
13.65	5-Hexenoic acid	0.19	0.55	0.55
13.89	Pentanal, 2,4-dimethyl-	0.26	0.36	0.38
14.31	Cyclopentanone	0.88	0.69	0.50
15.38	3-Furaldehyde	0.21	0.35	0.35
16.10	Furfural	2.23	3.80	3.65
16.53	Cyclopentanone, 2-methyl-	0.46	0.28	0.17
16.93	2 Furanmethanol	0.30	0.64	0.58
17.16	3-methyl-2-hexanone	0.21	0.60	0.62
17.46	Acetic anhydride	0.83	1.63	1.59
17.78	p-xylene	0.99	0.92	1.12
18.84	1,3,5,7-cyclooctatetraene	0.15	0.22	0.27
19.34	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	2.26	1.88	1.51
19.58	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0.47	0.71	0.71
19.80	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	0.22	0.04	0.03
21.74	4-cyclohepten-1-amine	0.30	0.29	0.30
21.87	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.55	0.85	0.90
22.01	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.69	0.70	0.63
22.47	Phenol	1.36	1.55	1.52
22.77	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	0.60	0.12	0.08
23.23	4,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.59	0.40	0.29
23.43	Cyclopentene, 1-(1-methylethyl)-	0.49	0.42	0.33
24.27	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylindene)	0.12	0.05	0.05
24.38	o-cymene	0.76	0.37	0.35
24.56	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	0.91	1.16	1.30
24.79	D-Limonene	0.65	0.21	0.17
25.09	2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.91	0.63	0.51
25.45	4-methyl-5-H-furan-2-one	0.22	0.48	0.54
25.67	Phenol, 2-methyl-	1.48	1.50	1.44

26.045	2-cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	0.76	0.48	0.35
26.54	p-Cresol	2.24	2.35	2.28
27.23	Phenol, 2-methoxy- or guaiacol	4.07	2.14	1.85
27.68	Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	0.14	0.20	0.20
28.26	Maltol	0.00	0.22	0.33
28.37	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl,2-hydroxy-	0.29	0.27	0.31
29.52	Phenol, 2,4-dimethyl-	2.23	2.80	2.94
29.59	Phenol, 2,3-dimethyl-	1.01	0.66	0.55
30.19	Phenol, 2-ethyl-	1.13	1.29	1.24
30.32	Phenol, 2,5-dimethyl-	0.56	0.58	0.53
30.81	4-methoxy,3-methylphenol	0.28	0.15	0.13
31.18	Catechol	1.13	4.66	5.85
31.28	Creosol	5.37	2.34	2.06
31.57	alpha-terpineol	0.08	0.05	0.05
31.87	Phenol,2,4,6-trimethyl-	0.49	0.45	0.44
32.55	5-hydroxymethylfurfural	0.00	1.18	1.28
32.88	Phenol, 2-ethyl, 5-methyl-	1.74	1.88	2.16
33.65	Benzenemethanol, 4-hydroxy-	0.48	0.62	0.61
34.40	Phenol, 4-ethyl,2-methoxy-	4.29	1.86	1.68
34.69	1,2-Benzenediol, 4- methyl-	1.88	4.94	5.98
35.02	1H-Indene-1-one,2,3-dihydro-	0.23	0.23	0.22
35.76	2-Methoxy-4-vinylphenol	4.02	1.92	1.63
36.71	Phenol, 4-(2-propenyl)-	0.14	0.24	0.25
36.99	1,4-Benzenediol, 2,6-dimethyl-	0.48	0.89	0.97
37.15	Eugenol	1.15	0.47	0.41
37.49	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1.67	0.73	0.67
37.94	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	2.63	6.24	7.69
38.82	Vanillin	1.01	0.90	0.97
38.90	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1.10	0.50	0.45
40.37	trans-Isoeugenol	4.87	2.00	1.68
41.59	Apocynin	1.28	0.97	1.08
41.85	Levoglucosan	0.73	1.41	1.44
42.46	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-,methyl ester	0.17	0.23	0.24
42.79	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1.87	1.13	1.10
44.24	4-((1-E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	0.43	0.31	0.31
44.53	alpha-Amino-3'hydroxy-4'-methoxyacetophenone	0.69	0.46	0.48
44.78	Naphtalene,1-methyl-7-(1-methylethyl)-	0.69	0.49	0.38
45.75	alpha-Ylangene	0.00	0.12	0.12
46.38	Homovanillic acid	1.33	0.58	0.50
48.97	2- Propenal, 3-(4-hydroxy-3 methoxyphenyl)-	0.77	0.45	0.45
54.38	Phenanthrene,7-ethenyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-4a,7-dimethyl-	0.12	0.00	0.05
55.48	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1 α ,4 α β ,10 α)]-	0.24	0.20	0.19
57.48	Phenanthrene ,2,5-dimethyl-	0.82	0.81	0.67
57.79	Bicyclo[3,1,0]hexan-2-one,6,6-dicyano-5-(1-cycloocten-1-yl)-	0.35	0.15	0.13
58.35	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	0.48	0.49	0.40
59.09	4,4'-Diisopropylbiphenyl	0.88	0.54	0.49

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

59.85	9-Ethyl-10-methylanthracene	1.00	0.89	0.80
60.38	1-[4-(2-p-Tolylvinyl)phenyl]ethanone	0.33	0.19	0.18
60.54	1,7,7-Trimethyl-3-phenethylidenebicyclo[2.2.1]heptan-2-one	0.33	0.12	0.10
61.16	Retene	5.97	4.83	4.29
62.81	1,1'-Biphenyl,2,2'-dimethyl-6,6'-dinitro-	2.73	2.45	2.45
63.24	Homovanillyl alcohol	1.10	0.20	0.20
63.39	Methyl dehydroabietate	3.50	1.84	1.63
64.51	Methyl abietate	0.41	0.13	0.09
66.63	Diisooctyl phthalate	0.30	2.15	1.80

ARTÍCULO V



AUTORES: Veses A, Puértolas B, Callén MS, García T.

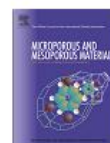
TÍTULO: Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties.

REFERENCIA: *Microporous Mesoporous Mat* 2015; 209: 189–196.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties



A. Veses, B. Puértolas*, M.S. Callén, T. García

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 May 2014
Accepted 5 January 2015
Available online 26 January 2015

Keywords:
Catalytic upgrading
Metal-loaded zeolites
De-oxygenation
Aromatics
Pyrolysis

ABSTRACT

The present investigation is aimed to study the effect of metal-loaded ZSM-5 (Si/Al = 40) zeolites in the final properties of a catalytically upgraded organic phase of pyrolysis bio-oil. Thus, several cations such as Mg, Ni, Cu, Ga and Sn have been tested. To evaluate its application as a potential liquid fuel, several properties such as pH, TAN, water content, viscosity, density, high heating value, oxygen content have been analyzed and a semi-quantitative analysis of the different compounds has been carried out by GC/MS chromatography. The results have pointed out a significant improvement of the liquid in terms of lower viscosity and oxygen content, higher high heating value, a decrease of the acidic compounds and an increase in the aromatic fraction. Among all the catalysts tested, Ni-ZSM-5 and Sn-ZSM-5 have demonstrated to be potential candidates in the catalytic upgrading of pyrolysis bio-oil.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Jointly with the decrease of fossil fuels and the increase of the energy demand, renewable energies have aroused a great interest. They have become a large focus of research as energy sources due to their reduced environmental risks and pollution. In addition, renewable resources are more evenly distributed over earth's surface than fossil fuels and their exploitation require less capital-intensive technologies. Among them, biomass is one of such promising alternatives and has a world-wide abundance. Moreover, it is attractive due to its relative low cost and CO₂ neutral balance [1]. Several industries have commercialized the production of so-called first-generation bio-fuels such as, bio-ethanol and bio-diesel. However, the scalability of the production of these bio-fuels in biorefineries and the competition with the food industry remain as complex issues. In addition, the European Union attempts to promote the use of biofuels to meet the 10% renewable energy target of the Renewable Energy Directive by 2020 to decrease fuel life cycle greenhouse gas emissions. Due to these reasons, research is increasingly being focused on developing processes for producing second generation liquid biofuels from lignocellulosic biomass [2].

Biomass conversion methods can be divided into two broad pathways [3]: biological (fermentation and anaerobic digestion) and thermochemical (combustion, gasification and pyrolysis). Among them, pyrolysis is considered to be an emerging technology for liquid oil production. This process involves the production of liquid fuels, called bio-oils, directly from a solid phase. This liquid fuel is able to be transported and used elsewhere, what makes the process really attractive. However, the resulting liquid is still of poor quality for its use as a fuel: it is thermally unstable, has both high water content and low high heating value (HHV) and its low pH value makes difficult to use it directly in conventional engines [4]. Its instability through time is due to polymerization reactions caused by the presence of high amounts of oxygen-derived compounds. Furthermore, due to this reason and its high water content, bio-oil does not naturally blend with existing petroleum-derived oils [5,6]. Although there have been several experiences working with engines [7], the aforementioned reasons make its direct application as a liquid transportation fuel not efficient enough [8]. Hence, intensive research is being done to improve the quality of the bio-oil produced.

Bio-oils produced from biomass pyrolysis may be potential candidates to replace conventional fuels or to be used as additives, if an efficient upgrading method is developed.

One of the principal objectives in the bio-oil upgrading is to remove the oxygen content. Both an increase of the HHV and a

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.
E-mail address: bpuertolas@icb.csic.es (B. Puértolas).

decrease of its corrosiveness turn into a liquid which is more stable over time. Moreover, owing to its polarity, the resulting liquid may be ideally mixed with other commercial fuels improving the access to the market.

Nowadays, there are several techniques to attain the removal of oxygen, including hydrogenation, hydrodeoxygenation, catalytic pyrolysis, catalytic cracking, steam reforming, molecular distillation, supercritical fluids, esterification and emulsification [9,10]. Hydrogenation is the most effective method to remove these oxygen compounds so far, but the requirement of working with hydrogen at high pressures (30–140 bar) and its high cost [9] makes this process industrially unattractive. On the other hand, both catalytic pyrolysis and catalytic cracking have gained a great interest due to the advantages of operating at atmospheric pressure and both security and economic reasons [11]. The target of catalytic cracking is to deoxygenate the vapors produced from biomass pyrolysis by passing them through a catalyst bed (zeolites, silica-alumina or molecular sieves) which operates under a temperature range of 350–650 °C [12–14].

Herein, this work is aimed to evaluate the upgrading of the pyrolysis bio-oil organic phase through catalytic cracking of its vapors over different metal-loaded ZSM-5 zeolites in a fixed bed reactor. In order to assess the properties of the final upgraded bio-oil as a potential fuel, properties such as pH, TAN, water content, HHV, ultimate analysis, GC/MS, density and viscosity are evaluated.

2. Experimental

2.1. Materials

2.1.1. Catalysts

A commercial ZSM-5 zeolite (CBV 8014, Zeolyst International, nominal Si/Al ratio = 40, NH₄-form) was converted to the protonic form by calcination at 450 °C for 6 h in static air (ramp rate = 5 °C/min). Cation introduction (Mg, Ni, Cu, Ga and Sn) was achieved by wet impregnation in stirred aqueous solutions of the corresponding nitrates (99% Sigma Aldrich) in order to achieve 1 wt.% metal loading. Subsequently, the samples were dried at 105 °C for 13 h, and finally calcined at 550 °C for 4 h (ramp rate = 1 °C/min). The samples were coded H-ZSM-5 for the parent zeolite and Me-ZSM-5 for each metal-loaded sample.

2.1.2. Biomass and raw bio-oil production and composition

Pyrolysis bio-oil used in the experiments was obtained from an auger reactor of 100 kW_{th} of nominal capacity for woody biomass. Experiment was carried out at 450 °C using N₂ as a carrier gas, feeding 2 kg/h of biomass at atmospheric pressure. The reactor operation and performance of the global process is described elsewhere [15,16]. The liquid obtained in that process was separated in two different layers by centrifugation at 1500 rpm for 1 h: the upper or aqueous layer and the bottom or organic layer. The organic layer was the most interesting to be upgraded for its potential use as a regular fuel due to its properties, both less water and oxygen contents, and high HHV in comparison with the aqueous layer. From now on, the organic layer will be referred as raw bio-oil. Its properties are summarized in Table 1.

2.2. Experimental setup

A scheme of the upgrading experimental setup is shown in Fig. 1. The plant consisted of two main inlets, one for the carrier gas (7 mL/min N₂) and the other one for the raw bio-oil (5 mL/h). Both of them were joined before the reactor. The solid zeolite (0.5 g) was placed in a tubular stainless steel fixed bed reactor supported by two quartz wool plugs (0.5 g each) and 4 g of quartz

Table 1
Raw bio-oil properties.

Water content (wt.%)		11
TAN (mg KOH/g)		34
pH		4.4
Viscosity (cP)		86
Density (g/mL)		1.3
HHV (kcal/kg)		25
Ultimate analysis (wt.%)	C	60
	H	7.4
	N	0.3
	S	0.04
	O	32

beads located above the catalyst bed. The catalytic reaction was carried out at a temperature of 450 °C, which was measured by a thermocouple located at the top of the catalyst bed. The resulting volatile fraction passes through an ice trap and non-condensable gases were collected for further characterization.

The solid products, which were also produced in the process, were used to check out the mass balance of the overall process. The duration of the experiments was divided in two main stages: 120 min of feeding raw bio-oil and N₂ and 30 min of sweeping with merely N₂. Non-catalytic test under the same experimental conditions was also performed in order to study the effect of the catalyst on the overall performance.

Summarizing, the products obtained were divided in several fractions: upgraded bio-oil, solid residue and gas fraction.

Upgraded bio-oil: This fraction consisted of two non-miscible layers (aqueous and organic) separated by centrifugation under the same conditions as the pyrolysis bio-oil.

Gases: Non-condensable gases, on a nitrogen-free basis.

Solid residue: This fraction consisted of a mixture of Char, Tar and Coke.

- **Char** was considered to be the solid fraction deposited on the top plug.
- **Tar** was the acetone-soluble portion determined gravimetrically by evaporating the solvent after washing out the surface of the inner tube.
- **Coke** was calculated by the weight difference before and after heating the catalyst in air in a muffle furnace at 800 °C for 2 h.

Finally, it is worth commenting that three replicate runs were carried out for H-ZSM-5 sample, showing similar liquid, solid and gas yields with acceptable experimental error (lower than 5.0%).

2.3. Analysis methods

2.3.1. Catalyst characterization

X-Ray Diffraction (XRD) patterns were measured with a Bruker D8 Advance series II diffractometer using monochromatic Cu-K α radiation ($\lambda = 0.1541$ nm). Data were collected in the 2θ range from 3° to 40° using a scanning rate of 1°/min. N₂ physisorption was performed by Quantachrome Autosorb 1 gas adsorption analyzer. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed in situ under vacuum (4 mbar) at 250 °C for 4 h. Temperature Programmed Desorption of ammonia (NH₃-TPD) was measured by using a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument equipped with a TCD. The catalysts (0.2 g) were degassed under Ar flow at 500 °C for 6 h followed by saturation at 150 °C using 30 cm³ STP/min flow of 5% v/v NH₃ in Ar. The gas mixture was then switched back to Ar and the sample was purged at 125 °C for 30 min. NH₃-TPD profiles were subsequently recorded under 30 cm³ STP/min He flow, from 50 °C to 600 °C using a ramp rate of 5 °C/min.

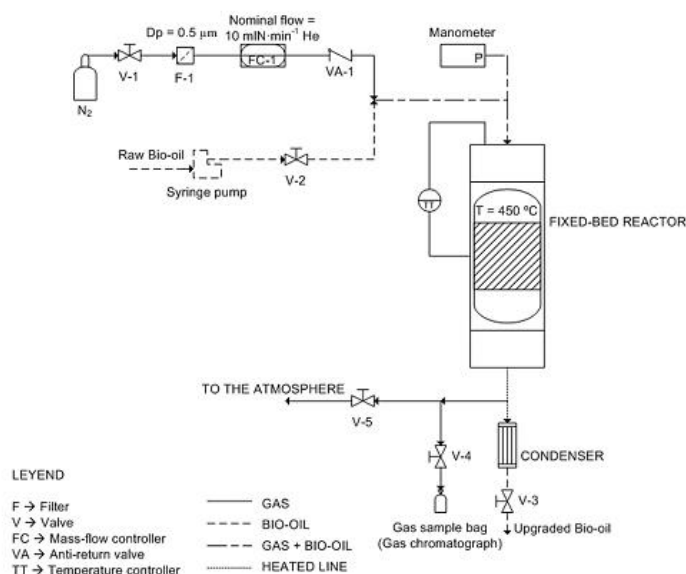


Fig. 1. Fixed bed upgrading reactor scheme.

2.3.2. Liquid characterization

Complete characterization of the liquid fuel was carried out by ultimate composition (Carlo Erba EA1108), calorific value (IKA C-2000, according to UNE 164001 EX), water content by Karl-Fischer titration (Crison Titromatic, according to ASTM E203-96), total acid number (TAN) and pH (Mettler Toledo T50), density (Anton-Paar DMA35N) and viscosity at 40 °C (Brookfield LVDV-E). The chemical composition of the organic phase was analyzed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 Ion Trap Mass Spectrometer. A capillary column, CP-Sil 8 CB, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness) was used. An initial oven temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Then, a ramp rate of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 16 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mL/min. The injector, detector and transfer line temperatures were 300 °C, 220 °C and 300 °C, respectively. Samples volumes of 1 μL (1:25, wt.%, in a mixture of 1:1 CH₂Cl₂:C₂H₆O) were injected applying 1:5 split mode, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionization mode within 35–550 m/z range. Each peak was assigned to selected compounds according to the corresponding m/z, which were previously defined in the automatic library search NIST 2011. Each sample was analyzed by duplicate and results were computed as an average. The compounds identified in the liquid were divided in the following classes: phenols, acids, aldehydes, ketones (linear and cyclic), furans, cyclic hydrocarbons, aromatics, polyaromatics and esters (see Table S1, Supporting Information).

2.3.3. Gas characterization

The non-condensable gases were determined by gas chromatography (GC) using a Varian's 490-GC PRO coupled to a thermal conductivity detector (TCD) and equipped with a Molsieve 5 Å column

to analyze H₂, O₂, N₂ and CO at 60 °C and with a HayeSep column to analyze CO₂ and hydrocarbons at 90 °C.

3. Results

3.1. Catalyst characterization

The phase purity and crystallinity of the samples is verified by XRD. Sharp reflections corresponding to the MFI structure [17] are identified in all cases (see Fig. 2). The cation-loaded zeolites diffractogram does not show relevant peaks related to the presence of the different metal oxides, indicating that metal oxide aggregates are not detected by XRD. The absence of these peaks do not discard the presence of different metal oxides in the solid surface since these species may still be present either as amorphous and/or well dispersed small particles in the external zeolite surface. Additionally, the low metal loading in the samples together with either a location of the cations at ion exchange positions or a possible overlap with the diffraction peaks of the parent H-ZSM-5 zeolite cannot be ruled out.

Specific surface areas estimated from the BET equation (S_{BET}) ranged from 424 to 444 m²/g. The values obtained following metal introduction are similar to those obtained for the parent H-ZSM-5 zeolite. Although nitrogen adsorption-desorption isotherms are not shown for brevity, the results point out that in all cases these isotherms correspond to a type I, showing a high uptake of nitrogen at very low relative pressures, which is characteristic of microporous materials.

NH₃-TPD is used to characterize the strength of accessible acid sites in the catalysts (Fig. 3). In all cases two characteristic contributions centered, at ca. 180 °C and 370 °C are observed. The first one, α_1 , which is an indication of the weak (Brønsted and/or Lewis) adsorption sites associated to surface hydroxyl groups in

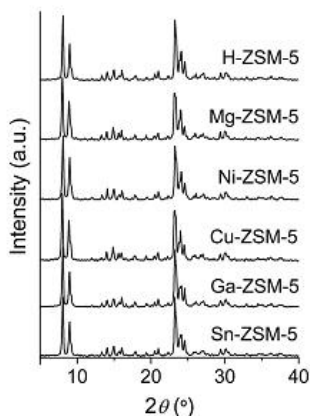


Fig. 2. XRD patterns of the parent and cation-loaded ZSM-5 zeolites.

the catalysts, exhibits similar NH_3 desorption areas (see Table 2) in all cases. The second peak, α_2 , becomes less noticeable for Mg, Cu, Ga and Sn-loaded zeolites. Indeed, it nearly disappears for Cu-ZSM-5 zeolite. Moreover, for Mg-ZSM-5 the maximum of the peaks slightly shifts to lower temperatures. The significant decrease of this original desorption peak is consistent with the high exchange degree of Brønsted acid sites in these samples leading to a reduction in the total acidity. A similar decrease in both strong acid sites and total acidity was observed by Cheng et al. [18] who prepared Ga-ZSM-5 by a wet impregnation of an H-ZSM-5 zeolite with a Si/Al ratio equals to 15. Contrarily, this reduction is not observed for Ni-ZSM-5 which, in turn, exhibited an additional desorption peak, α_3 , (centered at ca. 480 °C), evidencing the presence of stronger adsorption sites in this sample, as it was previously observed

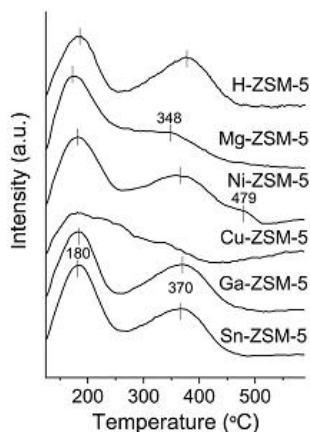


Fig. 3. Ammonia TPD profiles of the parent and cation-loaded ZSM-5 zeolites.

by Zakaria et al. [19]. These authors stated that the high temperature desorption peak could be due to the presence of aluminum with low coordination, which was formed by zeolite dehydroxylation during thermal treatment at $T > 500$ °C. These Lewis acid sites could also be of importance in many catalytic processes, acting as an electron pair acceptor and thereby giving rise to charge transfer processes [19]. Similarly, for Cu-ZSM-5 zeolite, an increase in the intensity of the NH_3 signal is observed at temperatures above 400 °C suggesting the presence of stronger adsorption sites in this sample. At higher temperatures, the intensity is still increasing, preventing a proper evaluation of the NH_3 desorbed. The creation of distinct adsorption sites in copper-containing ZSM-5 zeolites has been previously reported [20–22]. In particular, at high copper loadings, various copper species including isolated Cu^{2+} ions, Cu^{2+}O^- and $\text{Cu}^{2+}\text{O}^2-\text{Cu}^{2+}$ compounds, and CuO clusters, can exist, and consequently the number and strength of sites are expected to depend on the content and location (e.g. specific cation exchange sites and extra framework) of the copper species. Conversely, this feature is not observed for the other solids, i.e. Mg, Ga and Sn-loaded ZSM-5 zeolites.

3.2. Product yields

The performance of the ZSM-5 materials as catalysts for bio-oil upgrading is presented in Table 3. In the same table results from the non-catalytic test are shown, i.e. under the same experimental conditions without a catalyst bed. The range of values of the liquid yields shows no significant differences varying from 56 to 59 wt.%. This liquid fraction is separated into two phases. The proportion of organic phase is similar in all cases and is in the range from 64 to 68 wt.%. Total water yield, resulting from catalytic dehydration reactions, is determined from the water content of each phase, leading to a total value ranging from 14 wt.% for Cu-ZSM-5 to 21 wt.% for Ga-ZSM-5, see Table 3. The analysis of the produced gases from bio-oil upgrading tests is presented in Table 4. As expected, under the presence of the catalysts CO and CO_2 are the dominant components (around 70% v/v). CO production is higher than CO_2 production, especially for Ni, Cu and Ga-ZSM-5 catalysts. On the other hand, CH_4 is the hydrocarbon produced at the highest concentration. Additionally, the levels of the rest of hydrocarbons generally increase in the presence of catalysts. Interestingly, in the presence of Ni-ZSM-5 the hydrogen production increases, reaching values up to ca. 5.7% v/v.

One of the issues about the yields obtained lies on the formation of undesirable by-products. The main one is the formation of char at the top of the catalyst bed (around 20 wt.% in all cases, see Table 3) which, in addition to the decreasing yield, may limit the long-time continuous operation of the reactor due to excessive pressure drop. The other one is the formation of coke, which can block the accessibility to the active sites, thus, diminishing the efficiency of the catalyst. Firstly, the coke yield is calculated to verify the global balance, and then, particular coke formation for each catalyst is determined. Table 3 shows coke formation in parenthesis, indicating in all cases values from 5.6 for Mg-ZSM-5 up to 16 wt.% for Ga-ZSM-5. Similar trends in the coke formation were detected by French et al. [23] who observed low coke deposition for Ni-ZSM-5 whereas Ga-ZSM-5 exhibited higher rates. Finally, it is worth mentioning that the accurate identification of the different product yields leads to adjust the mass balance with an accuracy of $\pm 2.3\%$.

3.3. Liquid properties

Liquid properties of the organic fraction of the upgraded bio-oil are shown in Fig. 4. For all the catalysts, water content is kept on low values (around 5 wt.%) and TAN decreases about 25%

Table 2
NH₃ desorbed from the NH₃-TPD profiles.

	H-ZSM-5	Mg-ZSM-5	Ni-ZSM-5	Cu-ZSM-5	Ga-ZSM-5	Sn-ZSM-5
α_1 (mmol NH ₃ /g) ^a	1.1	1.3	1.1	1.1	0.9	1.1
α_2 (mmol NH ₃ /g) ^b	1.2	0.7	1.2	0.2	0.9	0.9
α_3 (mmol NH ₃ /g) ^c	–	–	0.2	–	–	–
α_4 (mmol NH ₃ /g) ^d	2.3	2.0	2.3	1.3	1.8	2.0
α_2/α_1	1.0	0.5	1.1	0.2	0.9	0.8

^a mmol NH₃ desorbed from the peak at ca. 180 °C.^b mmol NH₃ desorbed from the peak at ca. 370 °C.^c mmol NH₃ desorbed from the peak at ca. 480 °C.^d Total NH₃ desorbed.**Table 3**
Product yields of the bio-oil upgrading process.

		Non-catalytic	H-ZSM-5	Mg-ZSM-5	Ni-ZSM-5	Cu-ZSM-5	Ga-ZSM-5	Sn-ZSM-5
Liquid yield (wt.%)		57	57	59	57	56	59	56
Solid yield (wt.%)	Char	19	18	19	19	20	20	19
	Tar	3.0	1.9	2.0	2.6	3.2	3.0	2.3
	Coke ^a	0.0 (0.0)	1.9 (11)	1.0 (5.6)	1.1 (7.2)	1.8 (12)	2.5 (16)	1.1 (7.7)
Gas yield (wt.%)		19	20	21	18	17	19	20
Mass balance		98	99	103	98	99	103	98
Water yield ^b		15	16	18	19	14	21	19

^a Coke deposition on the zeolite surface (wt.%) in parenthesis.^b Total water yield (aqueous and organic layer, wt.%).

compared to raw bio-oil for metal-loaded catalysts, whilst H-ZSM-5 zeolite upgraded bio-oil keeps comparable values. Besides, a great viscosity reduction is produced for all the solids, reaching values around 10 cP even in the non-catalytic test. According to ultimate composition showed in Table 5, oxygen content is reduced to values of ca. 20 wt.% meaning a reduction of 38% from raw bio-oil. Accordingly, both water content and oxygen content reductions turn into an increase on the HHV, this latter being able to reach values up to 33 MJ/kg, leading to a 25% increase from raw bio-oil. Comparing these results to those obtained in the non-catalytic test, a remarkable improvement in most liquid properties i.e. TAN, HHV, water and oxygen content is attained.

3.4. GC/MS analysis

GC/MS analysis is used to identify different compounds in the organic liquid fraction. More than 150 different compounds are detected (see Table S1, Supporting Information). A semi-quantitative approach showing the relative area percentage for the main fractions is shown in Table 6. First two columns show the results obtained for the raw bio-oil and the non-catalytic test for a better comparison of the catalysts performance on the distribution of the liquid products.

The major components of raw bio-oil are phenols, aldehydes, linear and cyclic ketones, acids, aromatics and furans. Phenols, furans and oxygen-containing compounds, such as acids and carbonyls (aldehydes and ketones) are considered undesirable fractions for energy production, whereas hydrocarbon fractions are desirable fractions. After the catalytic upgrading process, the relative amount of acids, aldehydes, furans, and some of the linear ketones and phenols decreases whereas the amount of aromatic compounds increases. The reduction of carbonyls (aldehydes and ketones) is important to get better stability during transport and storage. In general, the oxygenated compounds decrease what increases the HHV of the resulting bio-oil. Ga-ZSM-5 and Ni-ZSM-5 show the highest reduction of phenols among all the zeolites tested. The relative abundance of acids decreases from 4.5% to ca. 0.5% for both the non-catalytic and the catalytic tests. Most of the acids are likely converted into esters under catalytic conditions [24], except in the case of Mg-ZSM-5 zeolite, where ester formation is not apparent. The reduction of acids is an important factor for the quality of the liquid in terms of its corrosiveness. Interestingly, the upgraded bio-oils are characterized by a higher percentage of aromatic compounds in comparison with raw bio-oil, which also increases for metal-loaded ZSM-5 zeolites compared to those obtained for H-ZSM-5. Indeed, using Ni-ZSM-5 as a catalyst the highest percentage of total hydrocarbons is obtained. The

Table 4
Gas composition (% v/v) of the uncondensed gases.

	Non-catalytic	H-ZSM-5	Mg-ZSM-5	Ni-ZSM-5	Cu-ZSM-5	Ga-ZSM-5	Sn-ZSM-5
H ₂	1.8	1.7	1.3	5.7	2.5	0.9	1.4
CH ₄	20	15	13	18	13	11	12
C ₂ H ₄	5.2	7.1	6.8	5.8	9.1	5.4	9.7
C ₂ H ₆	6.4	4.2	1.8	2.4	2.1	1.4	2.4
C ₃ H ₈	6.4	2.6	1.6	1.5	1.8	2.9	1.2
CO	5.0	34	35	35	36	47	28
CO ₂	56	35	41	32	36	32	45
CO + CO ₂	61	70	76	67	72	79	73
CO/CO ₂	0.1	1.0	0.9	1.1	1.0	1.5	0.6

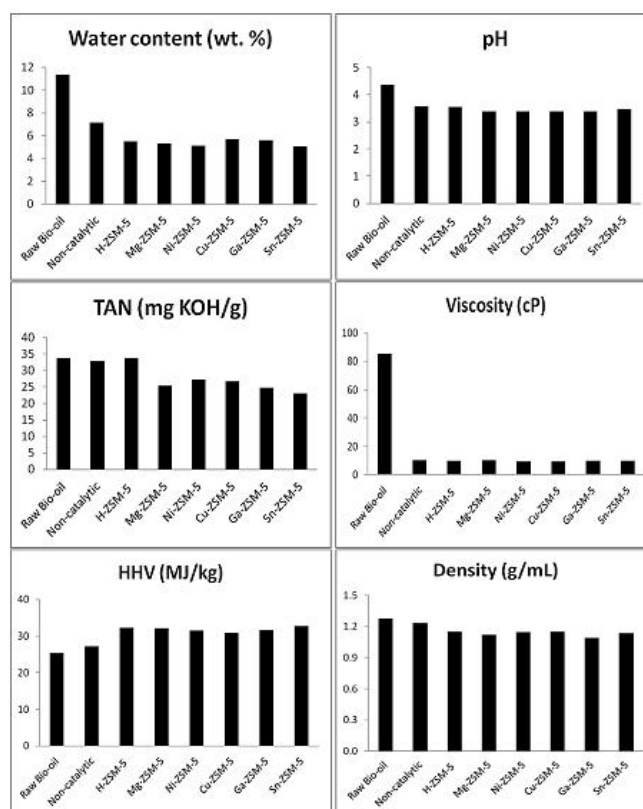


Fig. 4. Properties of upgraded bio-oil.

relative abundance of total hydrocarbons increases from 12% for raw bio-oil up to 35%.

4. Discussion

Herein, several metal-loaded ZSM-5 zeolites have been tested as catalysts in the upgrading of the pyrolysis bio-oil organic phase.

Table 5
Ultimate analysis (wt.%) of the different upgraded bio-oils.

	C	H	N	S	O ^a
Raw-bio oil	60	7.4	0.3	0.04	32
Non-catalytic	62	7.9	0.1	0.03	30
H-ZSM-5	70	7.9	0.2	0.03	22
Mg-ZSM-5	71	8.0	0.2	0.00	20
Ni-ZSM-5	71	8.1	0.3	0.00	21
Cu-ZSM-5	71	8.1	0.1	0.00	21
Ga-ZSM-5	71	8.1	0.1	0.00	21
Sn-ZSM-5	72	8.1	0.3	0.00	20

^a Calculated by difference.

The catalytic process is focused on the maximization of the organic layer yield whilst decreasing acidity and oxygen content and, in turn, increasing HHV values. In all cases, the properties of the finally upgraded liquid are improved in comparison with that of raw bio-oil although only marginal differences in the bulk properties of the liquid fraction are observed for the different zeolites tested. Nevertheless, higher HHV and less TAN and oxygen content are obtained. In addition, a great improvement in the viscosity values and lower water content is attained. Among them, the reduction of the oxygen content is satisfactory to diminish the stability problems associated to polymerization reactions during its storage and transportation [25]. The decrease of viscosity values would be beneficial to deal with the pumping and atomization issues in typical bio-oil. Preheating of the liquid and addition of additives may be avoided, improving the ignition quality of the upgraded bio-oil [4]. On the other hand, the transformation of acids into esters under the presence of either parent or metal loaded zeolites at the acid Brønsted sites may result in decreasing TAN values. However, pH value is higher for the raw bio-oil. The high complexity of the bio-oil makes difficult to correlate the pH evolution after upgrading with the presence of a given compound.

Table 6
GC/MS semi-quantitative analysis of the organic layer of the upgraded bio-oil (% relative area).

Family/compound	Raw bio-oil	Non-catalytic	H-ZSM-5	Mg-ZSM-5	Ni-ZSM-5	Cu-ZSM-5	Ga-ZSM-5	Sn-ZSM-5
Phenols	51	55	52	53	45	48	45	47
Acids	4.5	0.5	0.5	0.8	0.4	0.4	0.6	0.4
Esters	3.2	3.7	6.9	3.6	7.2	7.4	8.7	7.8
Linear ketones	6.5	2.8	3.6	5.0	3.7	3.9	3.8	3.6
Cyclic ketones	4.6	3.6	4.3	4.4	4.2	4.5	4.0	4.4
Furans	9.2	2.0	2.2	2.4	2.5	2.6	2.4	2.7
Levogluconan	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cyclic hydrocarbons	3.5	2.8	3.8	3.8	4.7	4.7	4.6	4.6
Aromatics	0.5	5.0	11	15	16	13	14	14
Polyaromatics	7.7	14	14	11	15	13	15	14
Others	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Total hydrocarbons ^a	12	22	29	29	35	31	34	33

^a Aromatics, polyaromatics and cyclic hydrocarbons.

These low pH values require careful consideration in terms of practical application in a conventional engine since potential corrosion problems may appear.

Regarding the GC/MS analysis results, a significant reduction of undesired compounds such as acids, aldehydes, furans, some of the linear ketones and phenols has been successfully achieved. Moreover, the upgraded bio-oils are characterized by a higher percentage of aromatic compounds in comparison with raw bio-oil. The presence of aromatic hydrocarbons in the upgraded bio-oil is strongly beneficial [26]. Additionally, upgraded bio-oil also displays a high yield of polyaromatic hydrocarbons which are also desirable in terms of its possible use as a fuel. However, these compounds deserve special attention owing to their potential carcinogenic effects.

Among all the catalysts tested, Ga-ZSM5, Ni-ZSM-5 and Sn-ZSM-5 zeolites exhibit both higher aromatic fraction and total water yield. Higher production of aromatics was previously reported for Ga-ZSM-5 [18,27] and Ni-ZSM-5 [23,28] catalysts although, to the best of our knowledge, there are no previous works related to the use of Sn-ZSM-5 catalyst for the upgrading of pyrolysis bio-oils. It should be commented that different de-oxygenation mechanisms seem to be taking place for the different metal loaded zeolites. Particularly, Ga-ZSM-5 shows a significant transformation of phenols into aromatics, which may be ascribed to de-carboxylation and oligomerization reactions of the pyrolysis vapors as suggested by the highest CO/CO₂ ratio (Table 4) evidenced for this sample [18]. Moreover, this sample shows the highest total water yield, proving that dehydration reactions may also be taking place. The decreasing of the peak associated to strong Brønsted acid sites evidenced in the NH₃-TPD spectra indicates that, in addition to the acidic sites leading to dehydration and cracking reactions, the metal sites may participate in the aforementioned catalytic reactions. These catalytic routes involve a superior coke deposition in the catalyst, reaching values up to 16 wt.%. On the other hand, Ni-ZSM-5 also enhances formation of aromatics although this behavior may be probably related to the presence of strong Lewis acid sites at the zeolite surface proved by the NH₃-TPD study. The possible occurrence of de-carboxylation mechanisms involving in situ H₂ formation and including hydrodeoxygenation reactions [29], as exhibited by the GC analysis (Table 4), may increase aromatic formation whilst preserving lower coke yields (7.2 wt.%). Likewise, the remarkable formation of aromatics may be also assigned to cracking and dehydration reactions (19 wt.%) at Brønsted acid sites, as evidenced the high total water yield. Finally, in the case of Sn-ZSM-5 zeolite, a high yield to aromatic hydrocarbons is observed together with high total water content. However, although a proper discerning between de-carboxylation and de-carboxylation reactions cannot be established, the higher yield of CO₂ compared

to that of CO together with the lower coke deposition suggest that the de-carboxylation mechanism may be the main reaction pathway. Therefore, it can be stated that a beneficial role of the Sn active sites in these reactions seems to be taking place. In the case of Cu-ZSM-5, the low NH₃ desorption area associated to the second peak (α_2) suggests that most of the copper cations are located in ion exchange positions. The de-carboxylation reactions possibly promoted by the metal sites rather than by the acidic sites, as previously observed for Ga-ZSM-5 zeolite, may explain the high CO/CO₂ ratio detected. Accordingly, a high coke deposition is also observed. Conversely, for Mg-ZSM-5 catalyst significant differences compared to the other metal-loaded zeolites are detected. In this case, although acid compounds are reduced, esters formation is not observed. Accordingly, this zeolite exhibits the lowest formation of both coke and polyaromatic compounds, among all the catalysts tested. These features are in agreement with the remarkable decrease of the strong acid sites in the NH₃-TPD spectra, decreasing the role of cracking and esterification reactions in the upgrading process. Thus, the formation of aromatics compounds should be related to presence of de-carboxylation and dehydration reactions, which may also explain the decreasing relative abundance of acid compounds. Finally, the possible occurrence of de-carboxylation reactions cannot be completely ruled out although coke formation is low.

Finally, to test the process scalability, there are several points to be considered in relation with undesirable by-products, the regeneration of the catalyst bed and/or uncertain behavior of catalyst bed after the regeneration process. Some operation problems such as char formation need to be addressed in order to make experiments longer and to enhance liquid production. In this sense, the use of another type of advanced reactor such as the tricked bed may be beneficial to improve the long-time continuous operation of the reactor. The coke deposition over the catalyst surface also needs to be addressed. Coke formation can block the accessibility to the active sites and, thus, diminishing the efficiency of the catalyst. Consequently, it would be necessary to test the regeneration of the catalyst by performing a higher number of cycles to confirm the potential application of these materials for the catalytic upgrading of the pyrolysis bio-oil organic phase.

5. Conclusions

Catalytic upgrading of pyrolysis bio-oil organic phase has been performed in a fixed-bed reactor to study the effect of using metal-loaded ZSM-5 zeolites as catalyst in the bio-oil final properties. The results reveal a significant improvement in the liquid properties, especially in terms of lower viscosity and oxygen content and higher HHV. Moreover, GC/MS analysis shows a decrease in

undesirable products for energy applications, especially a reduction of both the acidic compounds and furans and an increase in the total hydrocarbon fraction. Among all the catalysts tested, the use of either Ni-ZSM-5 or Sn-ZSM-5 as catalysts seems to be promising alternatives since an improvement of the hydrocarbons production has been accomplished whilst keeping low coke formation rates.

Acknowledgments

Authors thank to Spanish MINECO and European Union FEDER funds for providing support for this work (project CTQ2012-37984-C02-01). B.P. thanks the Spanish Ministry of Education (FPU studentship AP2009-3544).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.012>.

References

- [1] E.J. Soltes, T.A. Milne, *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing and Upgrading ACS Symposium Series No. 376*, American Chemical Society, Washington DC, 1988, p. 8.
- [2] C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapfle, M.R. Ladisch, Y.Y. Lee, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1959–1966.
- [3] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, *Fuel* 85 (2006) 2202–2212.
- [4] J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kytö, D. Chiaramonti, *Appl. Energy* 116 (2014) 178–190.
- [5] D. Mohan Jr., C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy Fuels* 20 (2006) 848–889.
- [6] S. Czernik, A.V. Bridwater, *Energy Fuels* 18 (2004) 590–598.
- [7] A.K. Hossain, P.A. Davies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 165–189.
- [8] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, J.E. Hustad, G. Oye, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 93–101.
- [9] A.V. Bridwater, *Biomass Bioenergy* 38 (2012) 68–94.
- [10] S. Xiu, A. Shahbazi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4406–4414.
- [11] S. Wang, Q. Liu, K. Wang, X. Guo, Z. Luo, K. Cen, T. Fransson, *Int. J. Green Energy* 7 (2010) 300–309.
- [12] P.S. Rezaei, H. Shafaghhat, W.M.A.W. Daud, *Appl. Catal. A* 469 (2014) 490–511.
- [13] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M.G. Gallo, *Fuel* 80 (2001) 17–26.
- [14] S. Vitolo, M. Seggiani, P. Frediani, G. Ambrosini, L. Politi, *Fuel* 78 (1999) 1147–1159.
- [15] E. Aylón, A. Fernández-Colino, R. Murillo, M.V. Navarro, T. García, A.M. Mastral, *Waste Manag.* 30 (2010) 1220–1224.
- [16] A. Veses, M. Aznar, I. Martínez, J.D. Martínez, J.M. López, M.V. Navarro, M.S. Callén, R. Murillo, T. García, *Bioresour. Technol.* 162 (2014) 250–258.
- [17] *International Zeolite Association website*: <http://www.iza-online.org/> (accessed September 2013).
- [18] Y.-T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G.W. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1387–1390.
- [19] Z.Y. Zakaria, J. Linnekoski, N.A.S. Amin, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 803–813.
- [20] N.A.S. Amin, D.D. Anggoro, *J. Nat. Gas Chem.* 12 (2003) 123–134.
- [21] M.Y. Kustova, S.B. Rasmussen, A.L. Kustov, C.H. Christensen, *Appl. Catal. B* 67 (2006) 60–67.
- [22] A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, *Appl. Catal. B* 101 (2012) 61–67.
- [23] R. French, S. Czernik, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 25–32.
- [24] Z. Tang, Q. Lu, Y. Zhang, X. Zhu, Q. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6923–6929.
- [25] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 8261–8267.
- [26] I.V. Babich, M. van der Hulst, L. Lefferts, J.A. Moulijn, P. O'Connor, K. Seshan, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 3199–3207.
- [27] Z. Du, X. Ma, Y. Li, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, H. Lei, R. Ruan, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 397–401.
- [28] B. Valle, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 24 (2010) 2060–2070.
- [29] E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, *Appl. Catal. B* 127 (2012) 281–290.

Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: effect of different metal cations on the bio-oil final properties

A. Veses, B. Puértolas, M.S. Callén, T. García

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain

Table S1. GC/MS analysis of the organic layer of the upgraded bio-oil.

Retention Time (min)	Q_{ion} (m/z)	Compound Name	Formula	CAS-Number	MW ^a	Chemical Classification
7.636	43	Methoxyacetic acid, pentyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₃	168920-35-2	160	esters
7.752	43	5,9-Dodecadien-2-one,6,10-dimethyl-, (E,E))-	C ₁₄ H ₂₄ O		208	linear ketones
7.842	82	Furan,-2-methyl-	C ₅ H ₆ O ₂	534-22-5	82	furans
8.755	79	1,3-Cyclohexadiene	C ₆ H ₈	592-57-4	80	cyclic hydrocarbons
8.876	79	1,4-Cyclohexadiene	C ₆ H ₈	592-57-4	80	cyclic hydrocarbons
9.163	70	2-Butenal, (E)-	C ₄ H ₆ O	123-73-9	70	aldehydes
9.388	78	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-3	78	aromatics
9.455	43	2-Hydroxyacetaldehyde	C ₂ H ₄ O ₂	141-46-8	60	aldehydes
9.686	69	3-Penten-2-one	C ₅ H ₈ O	625-33-2	84	linear ketones
10.706	96	Furan,2,5-dimethyl-	C ₆ H ₈ O	625-86-5	96	furans
11.46	45	Ethane ,1,2-diethoxy	C ₆ H ₁₄ O ₂	105-57-7	118	others
12.064	79	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-	C ₇ H ₁₀	4313-57-9	94	cyclic hydrocarbons

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

12.358	79	1-Methylcyclohexa-2,4-diene	C ₇ H ₁₀		94	cyclic ketones
12.704	79	1,3,5- Heptatriene, (E,E)-	C ₇ H ₁₀	17679-93-5	94	others
13.17	91	Toluene	C ₇ H ₈	108-82-3	92	aromatics
14.204	55	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	120-92-3	84	cyclic ketones
16.006	95	Pyrazole,1,4-dimethyl	C ₅ H ₈ N ₂	1072-68-0	96	cyclic hydrocarbons
16.425	41	2,4-Hexandien-1-ol	C ₆ H ₁₀ O	111-28-4	98	others
16.777	69	(R)-(+)-3-Methylcyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	6672-30-6	98	cyclic ketones
17.274	91	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106	aromatics
17.677	91	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106	aromatics
18.735	91	Xylene (other isomers)	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106	aromatics
19.248	67	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	1120-73-6	96	cyclic ketones
19.468	95	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	C ₆ H ₆ O ₂	1192-62-7	110	furans
19.693	121	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	4724-89-4	136	cyclic hydrocarbons
20.65	67	2-Cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	30434-64-1	110	cyclic ketones
21.31	107	1,3-Cyclopentadiene,5,5-dimethyl-2-propyl-	C ₁₀ H ₁₆		136	cyclic hydrocarbons
21.505	107	1,3-Cyclopentadiene,5-(1,1-dimethylethyl)-	C ₉ H ₁₄	35059-40-6	122	cyclic hydrocarbons
21.731	105	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120	aromatics
21.789	110	2-Furancarboxaldehyde , 5-methyl-	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	110	furans
21.884	105	Benzene,1,2,3-trimethyl	C ₉ H ₁₂	526-73-8	120	aromatics
22.379	94	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	94	phenols
22.66	121	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	4724-89-4	136	cyclic hydrocarbons
23.22	105	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120	aromatics
23.465	118	Benzocyclobuten-1(2H)-one	C ₈ H ₆ O	3469-06-5	118	aromatics
24.162	93	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylindene)	C ₁₀ H ₁₆	99805-90-0	136	cyclic hydrocarbons
24.256	119	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	134	aromatics
24.494	112	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C ₁₀ H ₁₄	80-71-7	134	cyclic ketones
24.693	68	D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	136	cyclic hydrocarbons
24.996	67	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	1121-05-7	110	cyclic ketones

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

25.119	117	Indane	C_9H_{10}	496-11-7	118	aromatics
25.376	69	Methacrylic anhydride	$C_8H_{10}O_3$	760-93-0	154	linear ketones
25.576	108	Phenol, 2-methyl-	C_7H_8O	95-48-7	108	phenols
25.803	105	Benzene,1,4-diethyl	$C_{10}H_{14}$	105-05-5	134	aromatics
25.981	109	2-Cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	$C_8H_{12}O$	30434-65-2	124	cyclic ketones
26.455	107	p-Cresol	C_7H_8O	106-44-5	108	phenols
27.139	109	Phenol, 2-methoxy- or guaiacol	$C_7H_8O_2$	90-05-1	124	phenols
27.971	107	Phenol,2,6-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	576-26-1	122	phenols
28.161	131	Benzofuran, 2-methyl-	C_9H_8O	4265-25-2	132	furans
29.413	122	Phenol, 2,5-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	95-87-4	122	phenols
29.51	107	Pheno, 2,3-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	526-75-0	122	phenols
29.868	130	Napthalene,1,2-dihydro	$C_{10}H_{10}$	447-53-0	130	polyaromatics
30.087	107	Phenol, 3-ethyl-	$C_8H_{10}O$	90-00-6	122	phenols
30.213	122	Phenol, 2,5-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	95-87-4	122	phenols
30.684	123	2-Methoxy,5-methylphenols	$C_8H_{10}O_2$	1195-09-1	138	phenols
31.199	110	Catechol	$C_6H_6O_2$	120-80-9	110	phenols
31.242	123	Creosol	$C_8H_{10}O_2$	93-51-6	138	phenols
31.438	128	Napthalene	$C_{10}H_8$	91-20-3	128	polyaromatics
31.762	121	Phenol,2,4,6-trimethyl-	$C_9H_{12}O$	527-60-6	136	phenols
32.354	146	Benzofuran,4,7-dimethyl-	$C_{10}H_{10}O$	28715-26-6	146	furans
32.782	121	Phenol, 2-ethyl, 5-methyl-	$C_9H_{12}O$	1687-61-2	136	phenols
33.615	78	1,2-Benzenediol, 3- methyl-	$C_7H_8O_2$	488-17-5	124	phenols
34.361	137	Phenol, 4-ethyl,2-methoxy-	$C_9H_{12}O_2$	2785-89-9	152	phenols
34.607	124	1,2-Benzenediol, 4- methyl-	$C_7H_8O_2$	452-86-8	124	phenols
34.922	104	1H-Indene-1-one,2,3-dihydro-	C_9H_8O	83-33-0	132	polyaromatics
35.51	141	1H-Indene-1-ethylidene	$C_{11}H_{10}$	2471-83-2	142	polyaromatics
35.644	135	2-Methoxy-4-vinylphenols	$C_9H_{10}O_2$	7786-61-0	150	phenols
36.583	134	Phenol, 4-(2-propenyl)-	$C_9H_{10}O$	501-92-8	134	phenols

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

36.909	138	1,4-Benzenediol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	654-42-2	138	phenols
37.045	164	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	164	phenols
37.381	137	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	2785-87-7	166	phenols
37.84	123	4-Ethylcatechol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1124-34-6	138	phenols
38.741	151	Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	121-33-5	152	aldehydes
38.809	164	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-54-1	164	phenols
39.278	156	Naphtalene,1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	569-41-5	156	polyaromatics
40.262	164	Trans-Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	5932-68-3	164	phenols
41.481	151	Apocynin	C ₉ H ₁₀ O ₃	498-02-2	166	phenols
41.704	60	Levoglucozan	C ₆ H ₁₀ O ₅	498-07-7	162	levoglucozan
41.9	105	alpha-Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	31983-22-9	204	polyaromatics
42.357	151	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-,methyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₄	3943-74-6	182	esters
42.689	137	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	2503-46-0	180	linear ketones
42.842	144	2-Naphtalenol	C ₁₀ H ₈ O	135-19-3	144	polyaromatics
44.424	151	alpha-Amino-3'hydroxy-4'-methoxyacetophenone	C ₉ H ₁₁ NO ₃	90765-44-9	181	linear ketones
44.67	169	Naphtalene,1-methyl-7-(1-methylethyl)-	C ₁₄ H ₁₆	490-65-3	184	polyaromatics
46.304	137	Homovanillic acid	C ₉ H ₁₀ O ₄	306-08-1	182	acids
48.906	178	2- Propenal, 3-(4-hydroxy-3 methoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	458-36-6	178	aldehydes
53.16	74	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	270	esters
54.52	192	Phenanthrene,1-methyl	C ₁₅ H ₁₂	832-69-9	192	polyaromatics
55.357	159	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1α,4aβ,10α)]-	C ₂₀ H ₂₈ O	24305-50-5	284	polyaromatics
56.331	241	4b,8-Dimethyl-2-Isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro	C ₁₉ H ₂₈		256	polyaromatics
57.363	191	Phenanthrene ,4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	3674-69-9	206	polyaromatics
57.668	254	1,7,7-Trimethyl-3-phenethylidenebicyclo[2.2.1]heptan-2-one	C ₁₈ H ₂₂ O		254	linear ketones

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

58.211	223	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	C ₁₈ H ₂₂	6566-19-4	238	polyaromatics
58.967	223	4,4'-Diisopropylbiphenyl	C ₁₈ H ₂₂	18970-30-4	238	polyaromatics
59.723	220	Phenanthrene,2,3,5-trimethyl	C ₁₇ H ₁₆	3674-73-5	220	polyaromatics
60.006	195	Anthracene,9-buty,1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₂₂		238	polyaromatics
60.264	221	1-[4-(2-p-Tolylvinyl)phenyl]ethanone	C ₁₇ H ₁₆ O		236	linear ketones
60.377	241	Primaric acid	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	127-27-5	302	acids
61.041	219+22 0	Retene	C ₁₈ H ₁₈	483-65-8	234	polyaromatics
63.022	248	8-Isopropy-1,3-dimethylphenanthrene	C ₁₉ H ₂₀	135886-06-5	248	polyaromatics
63.117	137	Homovanilyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	2380-78-1	168	phenols
63.272	239	Methyl dehydroabietate	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	1235-74-1	314	esters
64.38	256+25 7	Methyl abietate	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	127-25-3	316	esters
66.515	149	Diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	131-20-4	390	esters
63.578	239	Methyl dehydroabietate	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	1235-74-1	314	others
64.683	256+25 7	Methyl abietate	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	127-25-3	316	others
66.789	149	Diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	131-20-4	390	others

^a Molecular Weight (kg/kmol)

ARTÍCULO VI



AUTORES: Puértolas B, Veses A, Callén MS, García T, Mitchell S, Pérez-Ramírez J.

TÍTULO: Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics.

REFERENCIA: *ChemSusChem* 2015; 8: 3283–3293.

Porosity–Acidity Interplay in Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Pyrolysis Oil Valorization to Aromatics

Begoña Puértolas,^[a] Alberto Veses,^[b] María Soledad Callén,^[b] Sharon Mitchell,^[a] Tomás García,^[b] and Javier Pérez-Ramírez^{*[a]}

The properties of crude bio-oils attained by the pyrolysis of lignocellulosic biomass can be greatly enhanced by means of catalytic upgrading. Here, we demonstrate an efficient process concept coupling the production of pyrolysis oil from pine wood with a consecutive catalytic upgrading step over hierarchically structured ZSM-5 zeolites to attain aromatic-rich bio-oils. The selective upgrading of these complex mixtures is shown to be tightly connected to the extent of mesopore de-

velopment and the density of Brønsted acid sites at the mesopore surface. A full product analysis enables elucidation of the impact of mesopore introduction and the acidic properties on the complex reaction network. The preferential occurrence of decarbonylation reactions in hierarchical zeolites versus dehydration transformations in the bulk counterparts is believed to be decisive in promoting increased aromatics formation.

Introduction

The replacement of petroleum with biomass-derived feedstocks for the production of fuels and chemicals has a growing impact in today's energy mix and drives the development of biorefinery complexes. In a biorefinery, almost any type of biomass feedstock can be converted to different classes of bio-fuels and biochemicals through jointly applied conversion technologies. Gasification, pyrolysis, and hydrolysis account for the main pathways for the valorization of lignocellulosic biomass. Among them, thermochemical processes such as pyrolysis, have been widely studied as a platform to obtain alternative liquid fuels. However, compositional distinctions between biomass and fossil-derived feedstocks introduce new challenges for their refinement.^[1] One of the most notable is the need to remove oxygen in the former case, the presence of which leads to many undesirable characteristics.^[2] Catalytic upgrading is identified as a promising route for the deoxygenation of pyrolysis vapors although the oxygen content achieved with the current approaches makes it impractical in conventional engines, thus requiring an additional hydrodeoxygenation step.^[3]

Pyrolysis oils comprise complex mixtures of water (ca. 15–35 wt%), solid particles (ca. 0.01–3 wt%), and more than 150 organic compounds, depending on the source and processing conditions of the biomass, which poses major challenges for

the identification of selective and stable catalysts in upgrading processes. Many families of materials have been investigated for this purpose, such as zeolites, aluminas, silica–aluminas, as well as various metal oxides.^[4] Among them, the unique shape-selective and solid-acid characteristics of ZSM-5 zeolites (MFI-type framework) give rise to unparalleled selectivity to gasoline-range hydrocarbons (HCs),^[5–7] which has been directly exploited to attain aromatic fuel additives through catalytic fast pyrolysis.^[8]

In terms of catalyst design, it has been shown that a high density of Brønsted acid sites can promote the formation of aromatics during catalytic pyrolysis or in the subsequent upgrading of the resulting bio-oils over zeolites, of which monocyclic aromatics as benzene, toluene, and xylenes (BTX) are of great industrial relevance.^[9] The introduction of additives such as gallium and platinum as non-framework species is also known to be favorable in combination with strong acid sites.^[8b,9] However, neither of these additives is a suitable candidate for the biomass-to-biofuels strategy as their use is considered critical and thus alternative approaches are required.^[10]

Hierarchical ZSM-5 preserves the zeolitic properties of its bulk analogue while exhibiting greatly enhanced active-site accessibility due to a reduction in size of the purely microporous domains in which the diffusion of hydrocarbons is often strongly constrained.^[11] Significantly, the application of hierarchical ZSM-5 zeolites for the deoxygenation of pyrolysis vapors has shown promising selectivity benefits independent of the synthetic approach to introduce auxiliary mesoporosity.^[5,7,8b,9,12] To both develop successful catalytic approaches to upgrade and to gain insights into the reaction mechanism, many researchers have chosen to work with model compounds or synthetic bio-oil, thus setting the basis for an improved catalyst design under more realistic conditions.^[13] However, only a few attempts to develop property–function rela-

[a] Dr. B. Puértolas, Dr. S. Mitchell, Prof. Dr. J. Pérez-Ramírez
Institute for Chemical and Bioengineering
Department of Chemistry and Applied Biosciences
ETH Zurich
Vladimir-Prelog-Weg 1, 8093 Zurich (Switzerland)
Fax: (+ 41) 44-6331405
E-mail: jpr@chem.ethz.ch

[b] A. Veses, Dr. M. S. Callén, Dr. T. García
Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)
Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza (Spain)

Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201500685>.

tions in the complex transformation of real bio-oil are reported.^[9b] This can have important mechanistic consequences in catalyzed reactions; yet due to the wide variety of chemical transformations involved in the refinement of bio-oil, the impact on the reaction network, and in particular the formation pathways of aromatics, is still not well understood.

Herein, we investigate the development of hierarchical ZSM-5 for the production of aromatic-enriched bio-oils. The latter is achieved through an integrative process concept coupling the production of pyrolysis oil from pine wood with a consecutive chemocatalytic upgrading step (Scheme 1). A cascade process is favored over the in situ upgrading of pyrolysis vapors as the elimination of the direct contact of the solid biomass with the catalyst is expected to enable improved catalyst durability and recovery.^[13,14] The comparative impact of the porous and acidic properties of the zeolites on the aromatics formation and the efficiency of bio-oil deoxygenation in this complex reaction medium is quantified by a full product analysis of the resulting bio-oil, providing new mechanistic insights into the enhanced selectivity observed over hierarchical zeolites. Evaluation of the reaction network enables identification of the mechanistic paths governing the performance in each case.

Results and Discussion

Process for the production of aromatic-rich bio-oils

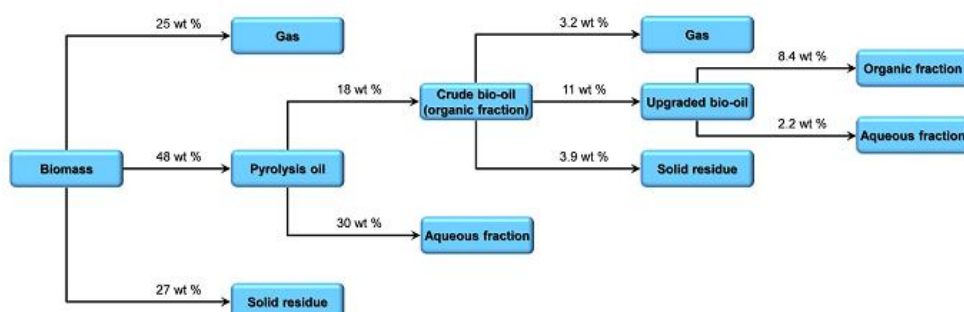
As illustrated in Scheme 1, the process evaluated for the production of aromatic-rich bio-oil comprised three main steps: the synthesis of bio-oil by catalytic pyrolysis over an acidic clay material, the separation of the organic fraction by centrifugation, and its subsequent catalytic upgrading over zeolite catalysts. 2 kg h⁻¹ of pine wood chips [*Pinus silvestris*, 51.4 wt% C, 42.0 wt% O, HHV (high heating value) = 20.2 MJ kg⁻¹] were fed in a pilot plant by using an Auger reactor operated at 450 °C using N₂ as the carrier gas. Silica sand and calcined calcite (90% CaO, Calcinor) were used in the experiments. CaO was commercially available and obtained after calcination of calcite at 900 °C. The test was carried out with a CaO-to-biomass ratio of 1:3, and catalysts were diluted with sand, keeping a (sand + catalyst)-to-biomass ratio of 3:1. The composition and properties of the biomass are compiled in Table S1 in the Supporting Information. Compared to other widely used technologies for biomass pyrolysis, such as bubbling or circulating fluidized beds, these reactors require lower volumes of carrier gases,

which improves the thermal efficiency of the process, can produce pyrolysis vapors continuously, and are easily scaled up.^[15] Three main fractions, a gas (25 wt%), a solid (27 wt%), and a liquid (48 wt%) were obtained. The liquid fraction, known as bio-oil or pyrolysis oil, comprised an aqueous and an organic phase, which were subsequently separated by centrifugation. The typical organic layer [37 wt% of the total liquid fraction containing 10.7 wt% water, TAN (total acid number) = 32.5 mg_{KOH} g⁻¹, pH 4.2, content: 67.6 wt% C, 24 wt% O, HHV = 29.0 MJ kg⁻¹], referred to as crude bio-oil, was subsequently upgraded in a fixed-bed reactor at 450 °C over ZSM-5 zeolite as catalyst. For reference purposes, a thermal cracking test was performed in the absence of a catalyst, referred to as 'blank test'. The total length of the experiment was limited to 2 h due to the development of excessive pressure drops after this time, mainly resulting from char formation. The resulting volatile fraction were passed through an ice trap and non-condensable gases collected for further characterization using GC with an thermal conductivity detector (TCD). The upgraded bio-oil, which also comprised an aqueous and organic phase, was again separated by centrifugation. The chemical composition of both the crude and upgraded bio-oil was determined by GC-MS. Further details of the analytical protocol are provided in the Experimental Section.

Scheme 2 shows the overall mass flow in terms of the C content in a typical cascade process over a representative zeolite catalyst. This shows that roughly 8.4 wt% of the C content with respect to that of the pine wood fed is retained as hydrocarbons in the organic fraction of the upgraded bio-oil, most of the losses occurring in the first step (catalytic pyrolysis). Compared to the in situ catalytic upgrading of the vapors, the fact that the catalyst is not in contact with the solid biomass facilitates its application in the presence of char, and in particular the ash component, which can otherwise strongly poison the activity of the catalyst. Moreover, the direct contact between the char and the catalyst can cause pore blocking and thus decrease the catalyst's lifetime.^[13,14] Furthermore, the separation of the organic from the aqueous phase is advantageous because the large water content of the complete bio-oil mixture (ca. 60 wt%) may additionally affect the catalyst properties and performance, thus leading to a lower aromatics selectivity. The aqueous phase can be further used as a source of steam in reforming processes and/or valorized to produce high-value chemicals.^[16]



Scheme 1. Overview of the unit operations including all the different steps to produce the aromatic-rich bio-oil from lignocellulosic biomass.



Scheme 2. Overall mass flow in the catalytic pyrolysis of pine wood chips and subsequent catalytic upgrading of the resulting crude bio-oil over Z40-AT2 zeolite as catalyst. Some variation of the aqueous and the organic fractions of the upgraded bio-oil can be expected depending on the catalyst applied.

Post-synthetic modification by alkaline treatment

Bulk zeolites of varying composition (ZX-B, where X refers to the Si/Al = 15, 25, 40, 140) and hierarchical analogues attained through their selective desilication in alkaline media (coded AT_x where *x* refers to the NaOH concentration applied, i.e., 0.1 M) under conditions previously optimized to develop extensive mesoporosity,^[12d] were characterized in protonic form. In some cases a sequential mild acid treatment (AW) was applied to remove Lewis acid sites generated after mesoporosity introduction. The treatment conditions, the composition, porosity, and acidic properties of the zeolite catalysts are shown in Table 1. As expected, the desilication of Z15-B, Z25-B, and Z40-B in alkaline media significantly increased (2–3 fold) the mesopore surface area with respect to the bulk zeolites (Figure S1) while preserving the crystallinity (Figure S2). The hierarchical zeolites displayed slightly reduced numbers of Brønsted acid sites whereas the Lewis acidity increased upon alkaline treatment. The latter could be reduced to similar values as those in the bulk zeolites after acid washing (Table 1). The comparability of the acid strength in the zeolite catalysts was assessed by

the temperature-programmed surface reaction (TPSR) of *n*-propylamine. The stoichiometric adsorption of *n*-propylamine on Brønsted acid sites, which catalyze the decomposition to ammonia and propene at a temperature related to the acid strength, provides highly complementary information to pyridine adsorption.^[17] As shown in Figure S3, a single desorption peak, centered at approximately 370 °C, dominates the evolution of propene over all zeolitic samples. This peak shifts to higher temperatures for bulk zeolites with decreasing Si/Al ratio, in line with the expected reduction of the acid strength when the aluminum content is increased.^[18] For the hierarchical zeolites prepared by alkaline treatment (Z15-AT4, Z25-AT2, and Z40-AT2), this peak shifts to a higher temperature after alkaline treatment, evidencing a reduced strength of Brønsted acid sites. Comparatively, subsequent acid washing has different effects, regaining a comparable acid strength in the case of Z40-AT2-AW whereas it has no impact in the case of Z25-AT2-AW.

As the presence of large molecular volume components in the bio-oil may limit the interaction to the external surface of the zeolite, the assessment of not only the bulk but also the

Table 1. Treatment conditions and characterization data of the zeolite catalysts.

Catalyst ^[a]	c_{NaOH} [mol L ⁻¹]	c_{HCl} [mol L ⁻¹]	Si/Al ^[b] [mol mol ⁻¹]	Surface area [m ² g ⁻¹]		Volume [cm ³ g ⁻¹]		Amount of sites ^[f] [μmol g ⁻¹]	
				$S_{\text{tot}}^{\text{[d]}}$	$S_{\text{meso}}^{\text{[d]}}$	$V_{\text{meso}}^{\text{[e]}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{[e]}}$	Lewis	Brønsted
Z15-B	–	–	16	438	59	0.13 (0.04)	0.16	38	292 (3)
Z15-AT4	0.4	–	15	418	92	0.27 (0.13)	0.14	70	180 (8)
Z15-AT4-AW	0.4	0.1	18	451	92	0.27	0.15	36	155 (11)
Z25-B	–	–	28	421	71	0.12 (0.03)	0.15	31	200 (6)
Z25-AT2	0.2	–	21	480	172	0.39 (0.37)	0.13	68	147 (36)
Z25-AT2-AW	0.2	0.1	28	508	177	0.36 (0.35)	0.14	21	130 (23)
Z40-B	–	–	43	481	60	0.10 (0.05)	0.18	25	114 (5)
Z40-AT2	0.2	–	27	506	233	0.50 (0.25)	0.11	44	89 (29)
Z40-AT2-AW	0.2	0.1	41	523	304	0.51 (0.24)	0.11	30	111 (40)
Z140-B	–	–	141	363	58	0.04	0.14	13	98

[a] B: bulk zeolite; AT: alkaline treatment; AW: acid washing. [b] Molar ratio determined by ICP-OES. [c] Brunauer–Emmett–Teller method. [d] t-plot method. [e] $V_{\text{meso}} = V_{\text{pore}} - V_{\text{micro}}$; values in parenthesis represent the volume of mercury intruded into mesopores of 4–50 nm diameter. [f] IR spectroscopy of adsorbed pyridine; values in parenthesis determined by IR spectroscopy of adsorbed 2,6-di-*tert*-butylpyridine.

external surface acidic properties is important. Comparatively, the amount of Brønsted acid sites at the external surface, quantified by performing an infrared (IR) spectroscopy study of 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBPy, kinetic diameter of ca. 1.05 nm),^[19] increased with the mesopore surface area, which was particularly significant for hierarchical zeolites derived from Z25-B and Z40-B (increased up to 36 and 40 from 6 and 5 $\mu\text{mol}_{\text{DTBPy}}\text{g}^{-1}$, respectively). This correlation suggests a similar accessibility to the Brønsted acid sites related to the external surface. Moreover, the direct relationship observed with S_{meso} indicates that the density of Brønsted sites at the external surface is similar for all zeolites (Figure S4). Additionally, complementary analyses by mercury intrusion porosimetry were performed, revealing significant differences in the relative accessibility of the mesopores. It is important to note that only pores that are connected to the external surface with diameters larger than roughly 4 nm can be probed. Direct comparison with the values evidenced by N_2 sorption reveals that although approximately 95% of the mesopore volume is probed by mercury in Z25-AT2, only 50% of the mesopores are accessible in Z40-AT2-AW.

Bio-oil upgrading over bulk zeolites

The product distribution of the bio-oil attained after catalytic upgrading and the characteristics of the organic fraction of the upgraded bio-oil are detailed in Tables S2 and S3, respectively. Herein, the accurate identification of the different products leads to a mass balance with an accuracy of approximately $\pm 1.8\%$. Compared to the crude bio-oil (water content: 10.7 wt%), the water content of the organic fraction is reduced to values between 4 and 7 wt% after treatment over the bulk zeolites. A similar decrease is observed in the blank test. In contrast, no significant variations in the TAN or pH values are detected, remaining comparable in all cases (ca. 25 $\text{mg}_{\text{KOH}}\text{g}^{-1}$ and 4, respectively). Analysis of the oxygen content shown in Table S4 reveals a reduction of about 34% with respect to the crude bio-oil.

Figure 1a compares the composition of the upgraded bio-oil attained in the catalytic upgrading over the bulk zeolites, divided into five product groups, that is, acids, oxygenated components (including phenols, aldehydes, ketones, furans, and esters), aromatics ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_9$), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and cyclic HCs. The amount of each product group was expressed as the percentage per gram of feed ($\%g_{\text{feed}}^{-1}$), calculated based on the product of the relative area (%) of each component determined by the GC-MS analysis, the liquid yield, and the weight percentage of the organic fraction. By taking into account the amount of bio-oil fed, this approach enables the most accurate form of qualitative comparison.^[5b,20] For the subsequent production of fuels, acids and oxygenated compounds should ideally be removed as they are responsible for many side reactions during storage. PAHs are well known toxic and mutagenic compounds whereas aromatics and cyclic HCs can be considered highly valuable chemicals due to their commercial applicability in the petrochemical industry. In general, the amount of carboxylic acids formed is sig-

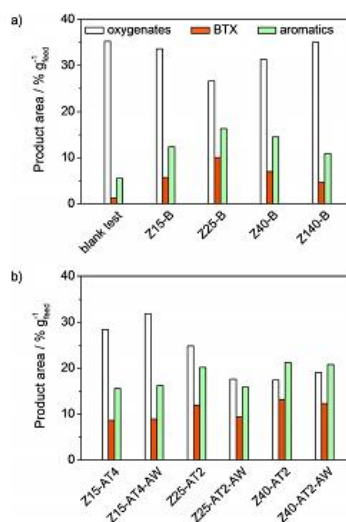


Figure 1. Product distribution ($\%g_{\text{feed}}^{-1}$) for a) the bulk and b) the hierarchical zeolite catalysts. Oxygenates account for phenols, aldehydes, ketones, furans, and esters. Results of the blank test are also included for comparative purposes. Conditions: $0.08\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ of crude bio-oil in $7\text{ cm}^3\text{min}^{-1}\text{ N}_2$, 5 h^{-1} , 450°C , atmospheric pressure.

nificantly reduced upon catalytic cracking and may be reduced to contents of nearly $0.2\%g_{\text{feed}}^{-1}$ (Table S5). However, the pH values of the upgraded bio-oil remain low. Besides carboxylic acids, phenolic compounds are also acidic, which contributes to the lower pH. The amount of cyclic HCs present in the upgraded oil is also generally reduced to values lower than $1\%g_{\text{feed}}^{-1}$ whereas PAHs are present in quantities similar to those of the blank test (ca. $5.5\%g_{\text{feed}}^{-1}$).

Analysis of the aromatic fraction indicates that it primarily consisted of the most valuable $\text{C}_6\text{--}\text{C}_9$ aromatics (BTX) (40–60%) constituents. Among these, benzene was formed in the lowest amount, which could be attributed to the prevalence of Lewis acid-catalyzed ring alkylation.^[21] Interestingly, a volcano trend is evidenced with respect to the Si/Al ratio of the bulk zeolites, reaching a maximum for Z25-B (Si/Al=25). This dependence differs from that reported by Foster et al.,^[19b] who observed an increase in the aromatics formation with decreasing Si/Al ratio in the catalytic fast pyrolysis of glucose as a model biomass feed. The observed differences can be related to deviations in the porous and acidic properties of the zeolite catalysts, but also to the fact that we were working under real bio-oil conditions. As the bulk materials evaluated exhibit similar porous properties (Table 1), the differences in the observed product distribution can be directly attributed to the relative acidic properties. According to the IR study of adsorbed pyridine and the TPSR of *n*-propylamine, intermediate values for the amount and strength of Brønsted acid sites were detected for Z25-B compared with the remaining zeolites. Consequently,

the presence of a sufficient amount of Brønsted acid sites of moderate strength appears to be the key to a superior aromatics formation over bulk zeolites. The amount of water produced also reached a maximum over Z25-B ($0.32 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}_{\text{feed}}^{-1}$), suggesting that the formation of aromatic species may be related to the rate of oxygen removal through dehydration reactions. Indeed, Z25-B is the bulk zeolite that gives rise to the lowest amount of oxygenated compounds. To identify potential correlations, the relative amount of aromatics was studied as a function of that of distinct oxygenated compounds. Interestingly, a linear correlation was generally detected (Figure S5). The comparison of the slope and the regression coefficient (R^2) of the corresponding relation (Table S6) revealed that furans and ketones have the strongest link with the production of aromatics.

Bio-oil upgrading over hierarchical zeolites

Comparison of the bio-oil upgrading performance of the hierarchical ZSM-5 reveals distinct selectivity trends with respect to the bulk zeolites (Table S2). For example, although no significant differences were evidenced in the gas yield, which remained between 15–17% for all samples, an increase (ca. 3–5%) in the solid yield and correspondingly a decrease in the liquid yield (organic + aqueous fraction) was observed over the hierarchical zeolites. Similar to the blank test, low water contents (around 4 wt%) were evidenced in all cases whereas the upgraded bio-oil attained over hierarchical zeolites exhibited a slightly lower TAN. According to the compositional analysis (Table S4), the oxygen content of the organic fraction attained by catalytic upgrading (13–18 wt%) was slightly more reduced over the hierarchical with respect to the bulk zeolites, which is equivalent to an approximately 26–42% reduction in relation to the crude bio-oil (Table S7). Accordingly, this leads to an increased HHV, which reaches values up to 35.3 MJ kg^{-1} over Z25-AT2-AW.

Consistent with previous works, the application of the hierarchical zeolites advantageously enhances the BTX fraction by approximately 25% in all cases (Figure 1 b).^{17,34} The largest increase of aromatic products (ca. 50% compared to the bulk zeolites) was observed for Z25-AT2, Z40-AT2, and Z40-AT2-AW derived from the bulk zeolites with intermediate Si/Al ratios, which is in agreement with the higher deoxygenation degree evidenced (Table S4). At first glance, these findings suggest that the higher fraction of aromatic products could be directly related to the high external surface areas exhibited by these catalysts. However, hierarchical zeolites derived from Z15-B also exhibit high external surface areas but yield different amounts of aromatics in the upgraded bio-oil. Similarly, Z25-AT2-AW and Z25-AT2 also exhibit equivalent porosity whereas the latter sample exhibits roughly 40% higher formation of aromatic products. Two reasons could be the origin of the differences in performance. First, these samples have different acidic properties, most notably in the amount of Brønsted acid sites related to the external surface (Table 1). Second, despite exhibiting comparable mesopore surface area, the mesopores have

different accessibilities, which could also contribute to the dissimilar performance.

If the aromatic products are mapped versus the amount of Brønsted acid sites determined by the IR study of DTBPy, a linear dependence is evidenced (Figure 2a). Thus, the formation of volatile aromatic species appears to be promoted by a high concentration of accessible acid sites present at the mesopore walls and at the external surface of the zeolite. Foster et al. studied the effect of the selective removal of external acid sites from mesoporous ZSM-5 catalysts on the rate of maple wood conversion during catalytic fast pyrolysis by comparing the Si/Al ratio at the surface and in the bulk.^{18b} Contrary to our observations, they suggested that the presence of these external surface sites had only minor effects on the overall catalytic fast pyrolysis chemistry. The different observations could be attributed to dissimilarities in the type of pyrolysis technology applied (i.e., in situ or ex situ), the analytical protocol, and the process parameters (i.e., T , type of biomass, catalyst/biomass ratio, etc.). Finally, comparison of the trends in light-gas formation reveals that CO is formed in higher amounts over the hierarchical zeolites than over the bulk counterparts (Table 3). Interestingly, this is found to strongly correlate with the amount of aromatics in the upgraded bio-oil (Figure 2b), indicating that the increase in the latter likely originates from the preferential occurrence of decarbonylation reactions over the hierarchical zeolites as opposed to the dehydration reactions observed over the bulk materials.

In addition to the presence of more accessible Brønsted acid sites of moderated acid strength, the alkaline-treated zeolites also exhibit higher amounts of Lewis acid sites proportional to

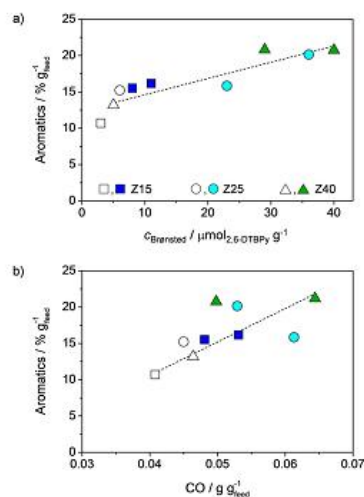


Figure 2. Correlation between the amount of aromatic products and a) the concentration of Brønsted acid sites at the external surface and b) the CO yield evidenced for bulk (open symbols) and hierarchical (solid symbols) ZSM-5 zeolites.

Table 2. Distribution of oxygenated compounds over the zeolite catalysts. Results of the blank test are also included for comparative purposes.

Catalyst	Products formed [% g _{feed} ⁻¹]				
	phenols	aldehydes	ketones	furans	esters
blank test	24.3	0.66	5.89	0.95	3.40
Z15-B	23.3	0.34	5.55	1.01	3.40
Z15-AT4	19.6	0.12	5.78	1.07	1.83
Z15-AT4-AW	21.8	0.17	6.51	1.11	2.29
Z25-B	14.0	0.10	3.89	0.77	1.62
Z25-AT2	18.1	0.10	4.48	0.96	1.20
Z25-AT2-AW	12.6	0.06	3.10	0.66	1.18
Z40-B	20.9	0.28	4.69	0.93	2.85
Z40-AT2	12.8	0.05	2.83	0.65	1.00
Z40-AT2-AW	13.5	0.05	3.25	0.80	1.37
Z140-B	24.5	0.30	5.68	1.03	3.57

Table 3. Yield and selectivity to light gas products observed over the bulk and the hierarchical zeolites compared with the thermal processing in the absence of a catalyst.

Catalyst	Products formed [10 ⁻² g g _{feed} ⁻¹]					Yield [%]			
	CO	CO ₂	H ₂	C ₁ -C ₃	CH ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
blank test	2.7	9.2	1.4·10 ⁻²	2.4	56.8	15.6	17.7	9.9	
Z15-B	4.8	6.8	3.3·10 ⁻²	1.1	28.6	33.9	19.5	18.0	
Z15-AT4	4.8	6.9	2.7·10 ⁻²	4.8	33.4	34.6	14.9	17.1	
Z15-AT4-AW	5.3	6.1	2.6·10 ⁻²	3.9	28.9	28.3	19.1	23.7	
Z25-B	4.5	7.2	3.5·10 ⁻²	1.2	29.2	37.6	16.7	16.5	
Z25-AT2	5.3	5.9	3.0·10 ⁻²	0.4	26.7	37.1	16.9	19.3	
Z25-AT2-AW	6.1	8.1	8.6·10 ⁻²	3.4	27.4	37.7	13.9	21.0	
Z40-B	4.6	8.6	2.6·10 ⁻²	0.5	37.6	38.0	13.3	11.1	
Z40-AT2	6.4	6.8	1.5·10 ⁻²	4.4	26.9	37.6	16.9	18.5	
Z40-AT2-AW	5.0	6.0	3.8·10 ⁻²	4.2	27.3	41.6	16.6	14.6	
Z140-B	4.5	6.7	1.5·10 ⁻²	4.3	31.0	28.3	20.4	20.3	

the external surface area developed (Table 1). The latter can be removed through the application of a mild sequential acid treatment, but this treatment can also alter the number of Brønsted acid sites.^{12c} In terms of performance, this results in a decrease in the selectivity to aromatics over Z25-AT2-AW due to a reduction in the amount of external Brønsted acid sites. Contrarily, similar amounts of aromatic products are evidenced over Z15-AT4-AW and Z40-AT2-AW. Even though the decoupling of changes in Brønsted and Lewis acidity is complicated, the above results suggest a negligible role of the Lewis acid sites in the increased aromatization.

Comparatively, the amount of all of the other bio-oil components formed (i.e., acids, oxygenates, PAHs and cyclic HCs) tends to decrease over hierarchical zeolites with respect to the values observed for their bulk counterparts (Table S5). Considering the primary oxygenated species, the most noticeable difference is observed over the hierarchical zeolites derived from Z40-B, which produce an approximately 40% lower amount of phenols, explaining the larger drop in TAN evidenced over these samples (Table 2). The amount of esters and aldehydes decreases whereas that of furans slightly increases, except for Z25-AT2-AW, Z40-AT2, and Z40-AT2-AW. For hierarchical zeolites, attempts to correlate the aromatics formation with the

relative proportion of the different oxygenated compounds were unsuccessful, suggesting differences in the reaction mechanism compared to their bulk counterparts.

The main non-condensable gas products, quantified by GC-TCD (Table 3), were CO, CO₂, and low molecular weight C₁-C₃ HCs. As expected, CO and CO₂ are the dominant components (ca. 70 vol%) whereas C₂H₆ and CH₄ are the most abundant HC products upon catalytic or thermal cracking, respectively. Comparison of the products formed over the hierarchical zeolites indicates that char was the main by-product in all cases (Figure 3) and was formed in significantly higher amounts over the hierarchical than over the bulk zeolites. The latter could be attributed to the higher mesopore surface area. Consistently, a slightly increased coke formation was also observed for hierarchical zeolites.^{17,20} Although the overall rate of coke formation may increase, previous studies demonstrated that the in-

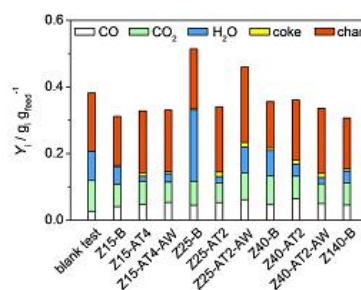
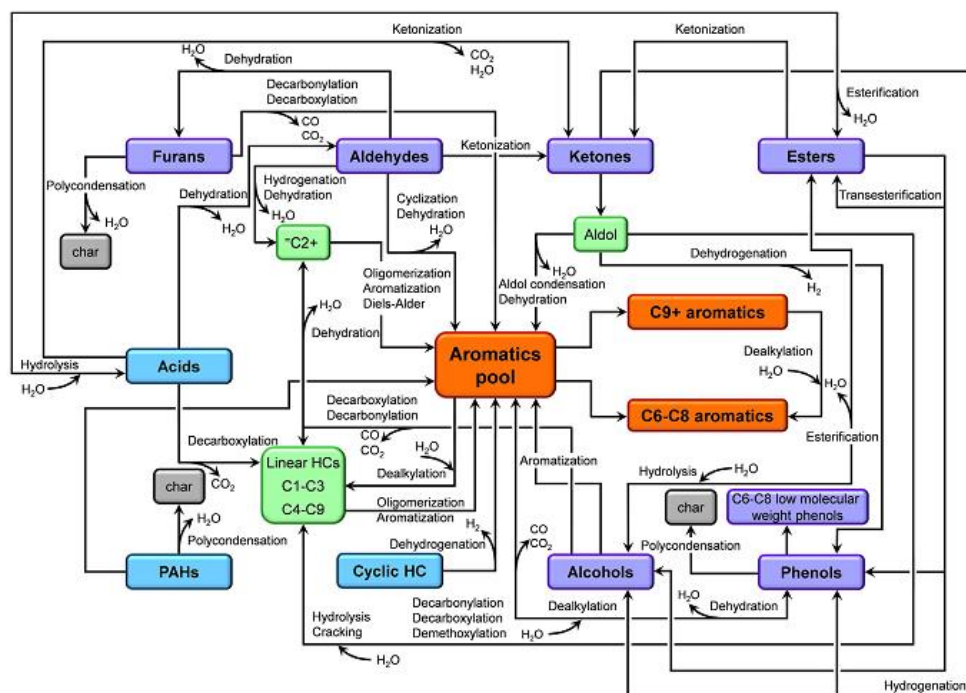


Figure 3. Yields of CO, CO₂, H₂O, char, and coke over the bulk and hierarchical ZSM-5 zeolites.

roduction of mesopores attenuates the deposition within the micropores in the conversion of methanol to HCs.^{11a,22} However, none of these works evidenced an increased selectivity to BTX, which initially suggests that active sites confined within the micropores have a minor impact on the observed aromatization. In terms of water formation, important differences can also be seen, in both the organic and the aqueous fractions. The reduced amount of water formed over hierarchical ZSM-5 is consistent with the lower degree of dehydration previously mentioned. This deviates from the positive correlation between the aromatics formation and the extent of dehydration identified over the bulk zeolites (Table S3).

Aromatization mechanism during catalytic upgrading

Based on the insights gained through the full product analysis undertaken in this manuscript and the growing body of related literature,^{11,4,13,23,24} we constructed a general reaction network for the catalytic upgrading of crude to aromatic-rich bio-oil over acidic zeolite catalysts (Scheme 3). A number of inter-related chemical transformations determine the aromatics pool from which the desired C₆-C₈ aromatics (BTX) and alkylaromatics (C₉₊) are derived. For example, carboxylic acids can be con-



Scheme 3. Reaction network for the catalytic upgrading of bio-oil to aromatics over acidic catalysts. Aromatic products are designated in orange, oxygenates in violet, the remaining families (acids, PAHs, and cyclic HCs) in blue, and the intermediate products in green.

verted to linear HCs through decarboxylation, to aldehydes by decarbonylation, to esters by esterification with alcohols, and/or to higher HCs through ketonization, releasing CO_2 and/or H_2O in each case.^[23a] Acid-catalyzed condensation reactions of aldehydes can produce a large variety of compounds depending on the reaction conditions and catalysts. Zhu et al. reported the major pathways in the high-temperature conversion of propanal over mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desiccation by targeting gasoline-range molecules.^[25] The self-condensation of aldehydes produces dehydrated intermediates (dimers and/or trimers), which can directly cyclize to form the desired aromatics. At the same time, aldehydes can also be dehydrated to alkenes, which undergo further oligomerization and aromatization and may also contribute to the aromatics pool. The dehydration of aldehydes to furans is also feasible.^[26] The resulting furans can be further converted to intermediates (e.g., cyclohexene and 3,4-dimethylbenzaldehyde) in the ZSM-5 pores, which can then be transformed into aromatics, light olefins, and carbon oxides.^[27] Ketones can consecutively be converted into aldols via aldol condensation; the ketones can act as building blocks for the production of aromatics or long-chain HCs (C_4 – C_9).^[28] These HCs can additionally be trans-

formed to alkenes and/or undergo aromatization and oligomerization reactions, ultimately giving rise to aromatics.^[25] Alcohols can be dehydrated to olefins and undergo aromatization or esterification in the presence of carboxylic acids. On the other hand, esters can undergo hydrolysis and/or transesterification forming either carboxylic acids, other esters, or phenols. Phenols as well as furans and PAHs can also contribute to the formation of aromatics but are also associated with the undesirable formation of char. Finally, cyclic HCs can undergo dehydrogenation reactions, thus further contributing to an enhanced aromatic yield.

In relation to the zeolite catalysts studied in this work, differences in the selectivity trends must reflect variations in the preferred reaction pathways. The higher water yield and the increased amount of aromatic products, compensated by the decreased content of furans and ketones observed upon application of the bulk ZSM-5, suggest the predominance of dehydration pathways. On the other hand, the further increase in the amount of aromatic products in the upgraded bio-oil in the case of hierarchical ZSM-5 zeolites is interlinked with a diminished amount of acids, oxygenates, cyclic HCs, and PAHs (Table 2). Among these the amounts of oxygenates, phenols,

aldehydes, and esters are the most significantly reduced in the upgraded bio-oils. Aldehydes can be dehydrated to alkenes, which is in line with the higher proportion of alkenes observed in the gas products. The latter can undergo further oligomerization and aromatization and may also contribute to the aromatics pool. The dehydration of aldehydes to furans is also feasible, consistent with the increased proportion evidenced in the oxygenated compounds after the catalytic upgrading.^[8a,9] Additionally, the described performance is simultaneously accompanied by an increase in the char formation, which would be the result of the polycondensation reactions of phenols, PAHs, and furans promoted by hierarchical zeolites. Generally, the amount of furans slightly increase despite seeing an increased formation of char, and thus, this class of compounds do not appear to play a significant role in char formation.

Stability assessment of hierarchical zeolites

The high-temperature processing of complex mixtures containing water and acids, such as bio-oil, presents challenging conditions for catalysts. In spite of the fact that the strong adsorption of bio-oil constituents or the excessive formation of coke could be detrimental for the performance, catalyst deactivation under real biomass feedstock conditions has not been widely examined.^[1,20] Available studies normally report the catalytic performance after a single cycle. To avoid deactivation phenomena, many studies relied on the use of excess catalysts or of catalyst/biomass ratios greater than unity. Herein, the stability of the best-performing zeolite catalyst was assessed by monitoring the performance over four consecutive cycles. Between each cycle, the catalyst was thermally treated in air to simulate a typical regeneration procedure. The results are collected in Table S8. No significant changes were observed during the consecutive cycles except for the organic-to-aqueous fraction, the ratio of which decreased from roughly 2.7 to 1 during the first three cycles before remaining constant in the fourth. As the amount of aromatics produced per gram of bio-oil fed is proportional to the organic fraction of the upgraded bio-oil, the latter can be used as an indicator of the catalyst performance. The evolution of the amount of aromatics and water yield attained upon reuse of Z40-AT2 is presented in Figure 4. As observed, the aromatics fraction decreases during the first three cycles in line with the increase of the water yield (aqueous + organic phase). Thus, for this particular case, dehydration reactions leading to the formation of water do not seem to favor the aromatization pathways.

To explain the initial deactivation phenomenon, the properties of the spent catalyst were characterized after regeneration (Table 4). Comparatively, a drop in both the mesopore and the micropore volume was observed during the first cycle whereas similar values were retained in subsequent cycles. On the other hand, the mesopore surface area slightly increased upon cycling. The latter could be related to the increased water formation, and thus, to the occurrence of a mild steaming process. In terms of the acidic properties, a significant drop in the number of Brønsted acid sites is observed during the first cycles before stabilizing at nearly 15% of the initial value. Simi-

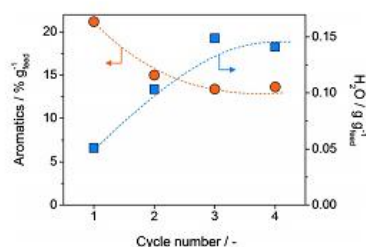


Figure 4. Evolution of the formation of water and aromatics over Z40-AT2 upon consecutive use.

Table 4. Porous and acidic properties of Z40-AT2 zeolite following its application in various cycles of catalytic upgrading.

Cycle	$S_{\text{meso}}^{\text{H}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	Volume [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]		Amount of sites ^[c] [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	
		$V_{\text{meso}}^{\text{H}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{H}}$	Lewis	Brønsted
fresh	233	0.50	0.11	30	111 (40)
1	254	0.41	0.09	67	50 (25)
2	262	0.43	0.08	59	31 (22)
3	253	0.42	0.08	73	31 (16)
4	249	0.41	0.08	18	21 (17)

[a] t-plot method. [b] $V_{\text{meso}} = V_{\text{pore}} - V_{\text{micropore}}$. [c] IR spectroscopy of adsorbed pyridine; values in parenthesis determined by IR spectroscopy of adsorbed 2,6-di-*tert*-butylpyridine.

lar results were previously reported for bulk ZSM-5 catalysts applied in the catalytic upgrading of bio-oil produced from the fast pyrolysis of biomass.^[12d,29] The large decrease in the concentration of Brønsted acid sites without major changes in the porosity indicates that this can most likely be attributed to the localized dealumination of the framework. Although the build-up of poisons on the acid sites cannot be completely discarded, more extensive structural degradation would be expected in this case. The concentration of Lewis acid sites, which is likely interconnected with the changes in aluminum speciation due to steaming, initially increases and then decreases to a value similar to the concentration of Brønsted acid sites. Conversely, the amount of Brønsted acid sites on the external surface decreases during the first three cycles, before remaining at similar values in the last cycle. This is in line with that observed for the evolution of the formation of aromatics upon cycling, thus confirming the presence of Brønsted acid sites on the developed mesoporosity as the responsible species for the increased aromatization. In line with earlier observations, a decrease of the CO yield would be expected when the aromatization diminishes (Table S8). However, it appears unrelated to the aromatics production, which could be associated to the occurrence of CO formation in the micropores or the requirement of higher concentration of acid sites.

Another aspect that clearly warrants increased attention is the variation in performance with time on stream. Due to the additional challenges associated with the online monitoring of the process, such a study was beyond the scope of the current

manuscript. Nonetheless, the few works that tackled this issue evidenced similar reductions in the concentration of Brønsted acid sites over bulk zeolites.^[12d,29] In those cases, major reductions in the aromatics yield were detected whereas in our case the aromatics production remained significantly higher than in the blank test. These observations clearly motivate the development of robust analytical protocols to overcome current limitations in gaining an improved temporal understanding of variations in the product distribution.

It is important to note that the trends identified in this work have all been derived from the catalytic upgrading of pyrolysis vapors produced from pine wood and, therefore, these observations can differ under different process conditions or with other feedstocks. The generality of the trends needs to be confirmed through further studies assessing correlations between different product groups and associated reaction pathways over a wider range of parameter space. Additionally, subsequent upgrading processes to remove the oxygenated products need consideration to facilitate the application of the fraction of aromatics attained as bulk chemicals or fuel additives in the petrochemical industry.

Conclusions

We have investigated the design of acidic ZSM-5 zeolites for the production of aromatic-enriched bio-oil through an integrative process coupling the catalytic pyrolysis of pine wood with a consecutive catalytic upgrading step. Comparatively, up to threefold enhancements in the amount of valuable aromatics were observed over bulk zeolites with an intermediate Si/Al ratio (25–40) with respect to thermal upgrading in the absence of a catalyst, whereas further increases of up to 50% were achieved upon the application of hierarchical analogues prepared by desilication. The increased aromatics fraction, which was mirrored by a decreased amount of oxygenates, was shown to correlate with the increased number of accessible Brønsted acid sites at the mesopore surface. On the other hand, the presence of Lewis acid sites in the catalysts was not found to play an obvious role. Based on the detailed analytical assessment undertaken in this study as well as prior literature, a general reaction network for the formation of aromatics was constructed. Correlation of the constituent product groups revealed that the increased formation of aromatics over hierarchical zeolites could be attributed to the preferential occurrence of decarbonylation reactions in contrast to the prevalence of dehydration reactions observed over the bulk materials. Assessment of the performance on application in consecutive cycles revealed that, after an initial reduction, the aromatics formation subsequently stabilized. In addition to providing new insights into the parameters that govern the formation of aromatics, the findings highlight the benefits of attaining an improved understanding of the underlying reaction pathways for rationalizing the performance of zeolite catalysts in bio-oil upgrading.

Experimental Section

Catalyst preparation

Various commercial zeolites were obtained in the ammonium form: Z15 (CBV 3024E, Zeolyst International), Z25 (CBV 5524G, Zeolyst International), Z40 (CBV 8014, Zeolyst International), and Z140 (CBV 28014, Zeolyst International). 15, 25, 40, and 140 refers to the nominal Si/Al ratio according to the manufacturer's specifications. The zeolites were converted into the protonic form by calcination in static air at 550 °C for 5 h using a heating rate of 5 °C min⁻¹. The selected bulk samples (coded B) were treated in aqueous NaOH solution at 65 °C for 30 min (0.2–0.4 M, 30 cm³ g_{zeolite}⁻¹) using an Easy-max 102 reactor system (Mettler Toledo). The resulting slurry was quenched in ice water, filtered, and the isolated solids washed extensively with deionized water and dried at 65 °C. Selected alkaline-treated samples were treated in aqueous HCl solution (0.1 M, 100 cm³ g_{zeolite}⁻¹) at 65 °C for 6 h. The alkaline and acid-treated zeolites were converted into the H-form by three consecutive ion exchanges in aqueous ammonium nitrate solution (0.1 M, 25 °C, 12 h, 100 cm³ g_{zeolite}⁻¹) followed by calcination as described above. Along the manuscript, the codes AT and AW denote alkaline treatment and acid washing, respectively.

Catalyst characterization

The chemical composition of the samples was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using a Horiba Ultima 2 instrument equipped with a photomultiplier tube detection. N₂ isotherms at –196 °C were measured in a Quantachrome Quadrasorb-SI gas adsorption analyzer. Prior to the measurement, the samples were degassed in vacuum at 300 °C for 3 h. Mercury porosimetry was performed using a Micromeritics Autopore IV 9510 analyzer after degassing the samples in situ. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed using a PANalytical X'Pert PRO-MPD diffractometer operated in Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered CuK_α radiation ($\lambda = 0.1541$ nm). Data were recorded in the range of 5–20° 2 θ with an angular step size of 0.05° and a counting time of 8 s per step. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of adsorbed probe molecules was conducted in a Bruker IFS 66 spectrometer (650–4000 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ optical resolution, co-addition of 32 scans). Self-supporting wafers of catalyst (5 ton m⁻², 30 mg, 1 cm²) were degassed under vacuum (10⁻³ mbar) for 4 h at 420 °C prior to adsorption of pyridine or 2,6-di-*tert*-butylpyridine at room temperature. Gaseous and weakly adsorbed molecules were subsequently removed by evacuation at 400 °C for 30 min (pyridine) or 150 °C for 1 h (2,6-di-*tert*-butylpyridine). The total concentrations of Brønsted and Lewis acid sites were calculated from the band area of adsorbed pyridine at 1545 and 1454 cm⁻¹ using a previously determined extinction coefficient of $\epsilon_{\text{Brønsted}} = 1.67$ cm μmol^{-1} and $\epsilon_{\text{Lewis}} = 2.94$ cm μmol^{-1} .^[30] The concentration of Brønsted acid sites associated with the external (mesopore) surface of the catalysts was assessed from the band area of adsorbed 2,6-di-*tert*-butylpyridine at 1530 cm⁻¹ using $\epsilon_{\text{Brønsted}} = 1.67$ cm μmol^{-1} .^[31]

TPSR of *n*-propylamine to propene and ammonia was studied using a Micromeritics Autochem II chemisorption analyzer coupled with a MKS Cirrus 2 quadrupole mass spectrometer. Following in situ pretreatment in flowing He (50 cm³ min⁻¹) at 500 °C for 2 h, the samples were saturated with *n*-propylamine at 200 °C. Physisorbed amine was removed by purging with He. The decomposition of *n*-propylamine was monitored in the range 200–500 °C using a heating rate of 10 °C min⁻¹. The temperature of the first desorp-

tion peak of propene was used to assess the relative strength of the Brønsted acid sites in the samples.

Catalyst testing

As illustrated in Scheme 1, primary bio-oil was obtained in a pilot plant from an Auger reactor of 100 kWh of nominal capacity for woody biomass. Catalytic pyrolysis [2 kg h⁻¹ of pine wood (*Pinus silvestris*) from the Aragonese Pyrenees and CaO in a CaO-to-biomass ratio of 1:3 diluted with sand, keeping a (sand + catalyst) to biomass ratio of 3:1] was carried out at 450 °C using N₂ as a carrier gas. The residence time of solids in the Auger reactor was 7 min. The length of the experiments was 2 h, whereas reaction steady state was attained once the reactor temperature was constant, that is, after 45 min.^[22] The aqueous and the organic recovered bio-oil were separated in two different layers by centrifugation at 1500 rpm for 1 h. The organic layer was the most desirable to be upgraded due to the lower water and oxygen contents and the higher HHV in comparison with the aqueous layer. Herein, the organic layer will be referred to as crude bio-oil. The catalytic reaction was carried out in a lab-scale plant at a temperature of 450 °C, which was measured by a thermocouple located at the top of the catalyst bed. The resulting volatile fraction was passed through an ice trap and non-condensable gases were collected for further characterization. A detailed experimental procedure can be found in Ref. [33]. A blank test under the same experimental conditions was also performed to verify the effect of the catalyst on the overall performance. The products attained were divided in three fractions: upgraded bio-oil, solid residue, and non-condensable gases. Upgraded bio-oil consisted of two immiscible layers (aqueous and organic) separated by the above-described centrifugation procedure.

The solid residue consisted of a mixture of char, tar and coke, where char corresponded to the solid fraction deposited on the top plug, tar was the acetone-soluble portion determined gravimetrically by evaporating the solvent after washing out the inner surface of the tube, whereas the amount of coke was calculated by the weight difference before and after heating the catalyst at 600 °C for 2 h (heating rate: 20 °C min⁻¹).

Non-condensable gases included the C₁–C₃ linear HCs, CO, CO₂, and H₂ expressed on a nitrogen-free basis.

Four consecutive catalytic tests were performed using Z40-AT2. The amount of catalyst and the flow of crude bio-oil were constant in all the experiments to ensure a similar contact time in all cases. After each catalytic test, part of the catalyst was regenerated in static air (600 °C, 2 h, 20 °C min⁻¹) prior to the next test. For each catalytic test, a fraction of the catalyst before and after the regeneration step was kept for further characterization.

Product analysis

The water content of the liquid fuel was determined by Karl-Fischer titration (Crison Titromatic according to ASTM E203-96). TAN and pH values were determined using a Mettler Toledo T50 analyzer. The composition of the upgraded bio-oil was determined using a Carlo Erba EA1108 analyzer. An IKA C-2000 was used to determine the calorific value of the final bio-oil according to the UNE 164001 EX standardized method. The chemical composition of the organic phase was analyzed by means of GC–MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 ion trap mass spectrometer. A capillary column (CP-Sil 8 CB, Agilent, low bleed: 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, 60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness) was used. The oven temperature was ini-

tially kept at 40 °C for 4 min. Then, a heating rate of 4 °C min⁻¹ was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 16 min. He (BIP quality) was used as carrier gas (1 mL min⁻¹). The temperatures of the injector, detector, and transfer line were 300, 220, and 300 °C, respectively. Sample volumes of 1 μL (1:25 wt%, in a mixture of 1:1 CH₂Cl₂/C₂H₆O) were injected (1:5 split mode, 7.5 min solvent delay). The MS was operated in electron ionization mode within 35–550 *m/z* range. Each peak was assigned to selected compounds according to the corresponding *m/z*, which were previously defined in the automatic library search NIST 2011. Each sample was analyzed twice, and the results were computed as an average. The identified compounds in the upgraded bio-oil were divided into the following classes: phenols, acids, aldehydes, ketones, furans, cyclic HCs, aromatics, PAHs, esters, and others (Table S9). The non-condensable gases were determined by GC using a Varian 490-GC PRO coupled to a thermal conductivity detector (TCD).

Acknowledgements

This work was supported by the Swiss Competence Center for Energy Research (SCCER BIOSWEET, project number KTL.2014.0116) and Spanish MINECO and European Union FEDER (project CTQ2012-37984-C02-01). B.P. thanks the Spanish Ministry of Education through the Temporary Transfer Program (TRA13/00003).

Keywords: acidity · aromatics · bio-oil upgrading · hierarchical zeolites · porosity

- [1] a) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098; b) Y.-C. Lin, G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 68–80; c) J. P. Lange, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2007**, *1*, 39–48.
- [2] H. Wang, J. Male, Y. Wang, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1047–1070.
- [3] A. V. Bridgwater, *Biomass Bioenergy* **2012**, *38*, 68–94.
- [4] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7594–7623.
- [5] a) T. R. Carlson, T. P. Vispute, G. W. Huber, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 397–400; b) S. Stefanidis, K. Kalogiannis, E. F. Eliopoulou, A. A. Lappas, J. M. Triguero, M. T. Navarro, A. Chica, F. Rey, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1647–1658; c) S. S. Kim, B. R. Jun, S. H. Park, J. K. Jeon, D. J. Suh, T. W. Kim, Y. K. Park, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 2925–2930; d) Y. K. Park, B. R. Jun, S. H. Park, J. K. Jeon, S. H. Lee, S. S. Kim, K. E. Jeong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 5120–5123.
- [6] a) T. R. Carlson, Y. T. Cheng, J. Jae, G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 145–161; b) T. R. Carlson, G. A. Tompsett, W. C. Conner, G. W. Huber, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 241–252; c) N. Y. Chen, T. F. Degnan, L. R. Koenig, *Chemtech* **1986**, *16*, 506–511; d) J. Jae, G. A. Tompsett, A. J. Foster, K. D. Hammond, S. M. Auerbach, R. F. Lobo, G. W. Huber, *J. Catal.* **2011**, *279*, 257–268; e) H. Y. Zhang, Y. T. Cheng, T. P. Vispute, R. Xiao, G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2297–2307.
- [7] H. J. Park, H. S. Heo, J. K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K. E. Jeong, S. H. Park, Y. K. Park, *Appl. Catal. B* **2010**, *95*, 365–373.
- [8] a) Y. T. Cheng, Z. Wang, C. J. Gilbert, W. Fan, G. W. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11097–11100; b) A. J. Foster, J. Jae, Y. T. Cheng, G. W. Huber, R. F. Lobo, *Appl. Catal. A* **2012**, *423–424*, 154–161.
- [9] a) H. W. Lee, S. H. Park, J. K. Jeon, R. Ryoo, W. Kim, D. J. Suh, Y. K. Park, *Catal. Today* **2014**, *232*, 119–126; b) H. J. Park, K. H. Park, J. K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K. E. Jeong, S. H. Park, Y. K. Park, *Fuel* **2012**, *97*, 379–384.
- [10] R. L. Moss, E. Tzimas, H. Kara, P. Willis, J. Kooroshy, "Critical Metals in Strategic Energy Technologies", European Commission Joint Research Centre. Institute for Energy and Transport, 2011, DOI: 10.2790/35600.
- [11] a) M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3922; b) D. Verboekend, M. Milina, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5025–5035; c) M. Milina, S.

- Mitchell, N. L. Michels, J. Kelvin, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2013**, *308*, 398–407; d) M. Milina, S. Mitchell, Z. Dominguez Trinidad, D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 759–766; e) M. Milina, S. Mitchell, D. Cooke, P. Crivelli, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1611–1614; M. Milina, S. Mitchell, D. Cooke, P. Crivelli, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1591–1594; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1611–1614; f) L. Gueudré, M. Milina, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 209–219.
- [12] a) G. T. Neumann, J. C. Hicks, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 196–208; b) G. T. Neumann, J. C. Hicks, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 642–646; c) Y. K. Park, B. R. Jun, S. H. Park, J. K. Jeon, S. H. Lee, S. S. Kim, K. E. Jeong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 5120–5123; d) S. Wan, C. Waters, A. Stevens, A. Gumi-dyala, R. Jentoft, L. Lobban, D. Resasco, R. Mallinson, S. Crossley, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 552–559.
- [13] M. Asadierraghi, W. M. A. W. Daud, H. F. Abbas, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *36*, 286–303.
- [14] B. Li, W. Lv, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma, *Fuel* **2014**, *129*, 61–67.
- [15] S. L. Suib in *New and future development in catalysis* (Ed.: S. L. Suib), Elsevier, Amsterdam, **2013**, p. 218.
- [16] G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2006**, *111*, 119–132.
- [17] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14193–14203.
- [18] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, *43*, 1300–1306.
- [19] R. J. Gorte, *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 1–13.
- [20] a) H. S. Heo, S. G. Kim, K. E. Jeong, J. K. Jeon, S. H. Park, J. M. Kim, S. S. Kim, Y. K. Park, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 3952–3957; b) J. Adam, M. Blazso, E. Meszaros, M. Stocker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, M. Gronli, G. Oye, *Fuel* **2005**, *84*, 1494–1502; c) Q. Lu, W. M. Xiong, W. Z. Li, Q. X. Guo, X. F. Zhu, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 4871–4876; d) A. Patiya, J. O. Titiloye, A. V. Bridgwater, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *81*, 72–79; e) P. Wang, S. Zhan, H. Yu, X. Xue, N. Hong, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 3236–3241.
- [21] C. Perego, P. Ingallina, *Catal. Today* **2002**, *73*, 3–22.
- [22] a) J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **2010**, *269*, 219–228; b) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5810–5831; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5910–5933; c) E. Borodina, F. Meier, I. Lezcano-González, M. Mokhtar, A. M. Asiri, S. A. Al-Thabaiti, S. N. Basahel, J. Ruiz-Martinez, B. M. Weckhuysen, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 992–1003.
- [23] a) T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley, D. E. Resasco, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2456–2473; b) W. L. Fanchiang, Y. C. Lin, *Appl. Catal. A* **2012**, *419–420*, 102–110; c) E. Jakob in *Recent Advancements in Thermochemical Conversion of Biomass* (Eds.: A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stöcker, R. Sukumaran), Elsevier, Amsterdam, **2015**, pp. 75–10.
- [24] a) K. Jacobson, K. C. Maheria, A. K. Dalai, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *23*, 91–106; b) P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, R. Singh, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 55–74; c) D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 848–889; d) P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, *Appl. Catal. A* **2011**, *407*, 1–19; e) P. S. Rezaei, H. Shafaghat, W. M. A. W. Daud, *Appl. Catal. A* **2014**, *469*, 490–511.
- [25] a) X. Zhu, L. L. Lobban, R. G. Mallinson, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2010**, *271*, 88–98; b) C. Zhang, J. Xing, L. Song, H. Xin, S. Lin, L. Xing, X. Li, *Catal. Today* **2014**, *234*, 145–152.
- [26] J. P. Diebold, R. J. Evans, (US Energy), US 4764627A.
- [27] Y.-T. Cheng, G. W. Huber, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 611–628.
- [28] a) C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, *47*, 249–259; b) J. Fuhse, F. Bandermann, *Chem. Eng. Technol.* **1987**, *10*, 323–329; c) G. J. Hutchings, P. Johnston, D. F. Lee, A. Warwick, C. D. Williams, M. Wilkinson, *J. Catal.* **1994**, *147*, 177–185.
- [29] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. G. Gallo, *Fuel* **2001**, *80*, 17–26.
- [30] C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354.
- [31] J. B. Koo, N. Jiang, S. Saravanamurugan, M. Bejblova, Z. Musilova, J. Čejka, S. E. Park, *J. Catal.* **2010**, *276*, 327–334.
- [32] E. Aylón, A. Fernández-Colino, R. Murillo, M. V. Navarro, T. García, A. M. Mastral, *Waste Manage.* **2010**, *30*, 1220–1224.
- [33] A. Veses, B. Puértolas, M. S. Callén, T. García, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 189–196.

Received: May 20, 2015

Revised: June 13, 2015

Published online on September 4, 2015



Supporting Information

Porosity–Acidity Interplay in Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Pyrolysis Oil Valorization to Aromatics

Begoña Puértolas,^[a] Alberto Veses,^[b] María Soledad Callén,^[b] Sharon Mitchell,^[a] Tomás García,^[b] and Javier Pérez-Ramírez^{*[a]}

cssc_201500685_sm_miscellaneous_information.pdf

Table S1. Composition and properties of the pine wood used in the catalytic pyrolysis.

Property		
Proximate analysis [wt.%]	Fixed carbon	14.7
	Volatile matter	82.7
	Moisture	2.1
	Ash	0.5
Elemental analysis [wt.%]	C	51.4
	H	6.4
	N	0.2
	O ^a	42.0
	S	0.0
HHV [MJ kg ⁻¹]		20.2

[a] Calculated by difference.

Table S2. Product distribution of the bio-oil upgrading process over the bulk and hierarchical ZSM-5 zeolite catalysts. Results of the blank test are included for comparative purposes. Conditions: 0.08 cm³ min⁻¹ of crude bio-oil in 7 cm³ min⁻¹ N₂, 5 h⁻¹ contact time, 450°C, atmospheric pressure.

Sample	Solid by-products [wt.%] ^a	Coke [wt.%]	Aqueous fraction [wt.%]	Organic fraction [wt.%]	Gas [wt.%]	Total [wt.%]
blank test	18.6	0.0	19.9	47.2	14.4	100.1
Z15-B	16.5	0.4	15.6	53.7	15.5	101.7
Z15-AT4	21.2	1.0	12.4	49.3	15.7	99.7
Z15-AT4-AW	21.1	0.6	12.0	53.7	15.3	102.6
Z25-B	21.8	0.6	22.9	40.0	16.6	101.3
Z25-AT2	22.7	1.4	12.3	50.5	16.3	103.2
Z25-AT2-AW	25.9	1.4	22.8	37.0	17.7	104.8
Z40-B	21.3	0.8	16.8	50.4	17.7	106.3
Z40-AT2	20.8	1.2	16.2	43.8	17.6	98.9
Z40-AT2-AW	23.6	1.3	13.1	46.0	15.2	99.1
Z140-B	17.6	0.7	14.7	53.3	15.5	101.8

[a] Solid by-products comprise char and tar.

Table S3. Properties of the upgraded bio-oil attained over the zeolite catalysts. TAN: total acid number, HHV: high heating value. Results of the crude bio-oil and blank test are included for comparative purposes.

Sample	TAN [mg KOH g ⁻¹]	pH [-]	Water content [wt.%]	HHV [MJ kg ⁻¹]
crude bio-oil	32.5	4.2	10.7	29.0
blank test	29.6	3.9	4.3	32.3
Z15-B	26.7	3.9	2.8	33.2
Z15-AT4	25.6	4.1	3.6	34.2
Z15-AT4-AW	21.4	4.0	4.0	34.1
Z25-B	21.5	3.9	3.6	34.2
Z25-AT2	20.2	3.8	3.8	34.0
Z25-AT2-AW	20.1	3.7	4.4	35.3
Z40-B	25.5	3.8	7.0	33.7
Z40-AT2	19.8	3.8	3.7	35.1
Z40-AT2-AW	19.1	3.4	4.0	34.4
Z140-B	27.4	4.0	4.0	33.4

Table S4. Elemental analysis of the upgraded bio-oil over the zeolite catalysts.

Sample	C [wt.%]	H [wt.%]	N [wt.%]	O ^a [wt.%]
crude bio-oil	67.6	8.2	0.2	24.0
blank test	72.6	8.6	0.3	18.5
Z15-B	73.5	8.4	0.3	17.8
Z15-AT4	77.1	8.7	0.3	13.9
Z15-AT4-AW	75.4	8.6	0.1	15.9
Z25-B	75.6	8.5	0.1	15.8
Z25-AT2	76.8	8.7	0.4	14.2
Z25-AT2-AW	76.6	8.5	0.1	14.8
Z40-B	74.6	8.5	0.2	16.7
Z40-AT2	77.3	8.5	0.1	14.0
Z40-AT2-AW	78.0	8.6	0.2	13.3
Z140-B	74.5	8.6	0.2	16.8

[a] Calculated by difference.

Table S5. Product distribution of the upgraded bio-oil over the zeolite catalysts.

Sample	Acids [% Gfeed ⁻¹]	Oxygenates [% Gfeed ⁻¹]	Aromatics [% Gfeed ⁻¹]	PAHs [% Gfeed ⁻¹]	Cyclic HC [% Gfeed ⁻¹]
blank test	0.4	35.2	3.5	5.3	2.0
Z15-B	0.2	33.6	10.7	6.8	1.7
Z15-AT4	0.0	28.4	15.5	4.2	0.9
Z15-AT4-AW	0.1	31.8	16.2	4.0	1.3
Z25-B	0.1	20.4	15.2	4.5	0.8
Z25-AT2	0.1	24.8	20.1	3.7	0.9
Z25-AT2-AW	0.0	17.6	15.8	2.3	0.6
Z40-B	0.2	29.6	13.2	5.8	1.3
Z40-AT2	0.0	17.4	21.2	4.1	0.6
Z40-AT2-AW	0.0	19.0	20.8	5.1	0.8
Z140-B	0.2	35.0	9.31	6.4	1.6

Table S6. Slope and regression coefficient of the linear correlation between the aromatics and the oxygenated compounds formed over bulk zeolites:

$$(\text{aromatics}_{\text{upgraded}}/\text{aromatics}_{\text{blank}}) \cdot 100 = \text{slope} \cdot (\text{oxygenates}_{\text{upgraded}}/\text{oxygenates}_{\text{blank}}) \cdot 100 + \text{y-intercept.}$$

Compound	Slope [-]	R ²
Phenols	-3.7	0.89
Aldehydes	-3.9	0.70
Ketones	-5.3	0.97
Furans	-5.8	0.92
Esters	-2.8	0.91

Table S7. Oxygen reduction and high heating value (HHV) increase during the catalytic upgrading over hierarchical zeolite catalysts. Reference data: oxygen content and HHV of the upgraded bio-oil over the bulk zeolites.

Sample	O _{reduction} [%]	HHV _{increase} [%]
Z15-AT4	21.9	3.0
Z15-AT4-AW	10.7	2.7
Z25-AT2	10.1	-0.6
Z25-AT2-AW	6.3	3.2
Z40-AT2	16.2	4.2
Z40-AT2-AW	20.4	2.1

Table S8. Product distribution and composition of the upgraded bio-oil over Z40-AT2 zeolite over consecutive cycles after regeneration in static air (600°C, 2 h, 20°C min⁻¹).

Property	Units	1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle	4 th cycle
Solid		20.7	20.3	21.5	21.2
Liquid	wt. %	59.9	59.6	58.0	59.8
Gas		17.6	19.7	19.4	17.3
Aqueous	wt. %	27.0	38.4	49.0	44.3
Organic		73.0	61.6	51.1	55.8
Coke	wt. %	17.1	18.9	18.3	19.3
Char	g g _{feed} ⁻¹	0.19	0.19	0.19	0.18
Acids		0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygenates		17.4	18.7	12.7	15.1
Aromatics	% g _{feed} ⁻¹	21.2	15.0	13.4	13.6
PAHs		4.05	4.07	2.96	3.82
Cyclic HCs		0.57	0.61	0.49	0.60
CO		6.4·10 ⁻²	7.1·10 ⁻²	6.2·10 ⁻²	6.2·10 ⁻²
CO ₂		6.8·10 ⁻²	7.9·10 ⁻²	8.6·10 ⁻²	6.6·10 ⁻²
H ₂	g g _{feed} ⁻¹	1.5·10 ⁻⁴	1.8·10 ⁻⁴	1.9·10 ⁻⁴	1.4·10 ⁻⁴
C ₁ -C ₃		4.4·10 ⁻²	4.7·10 ⁻²	4.5·10 ⁻²	4.5·10 ⁻²
CH ₄		26.9	26.3	26.0	26.0
C ₂ H ₄	%	37.6	44.1	42.8	38.2
C ₂ H ₆		16.9	12.5	13.5	15.5
C ₃ H ₈		18.5	17.2	17.7	20.4
TAN	mg _{KOH} g ⁻¹	19.8	22.7	22.5	22.5
pH	-	3.8	3.7	3.6	3.8
Water	wt. %	3.7	3.3	3.8	3.9

Table S9. Identified compounds in the organic layer of the upgraded bio-oil by GC/MS.

Retention time [min]	m/z	Compound name	Formula	CAS-Number	MW [g mol ⁻¹]	Chemical classification
7.576	43	Methoxyacetic acid, pentyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₃	168920-35-2	160	esters
7.713	43	5,9-Dodecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E,E)-	C ₁₄ H ₂₄ O		208	ketones
7.795	82	Furan,-2-methyl-	C ₅ H ₆ O ₂	534-22-5	82	furans
8.696	79	1,3-Cyclohexadiene	C ₆ H ₈	592-57-4	80	cyclic hydrocarbons
8.808	79	1,4-Cyclohexadiene	C ₆ H ₈	592-57-4	80	cyclic hydrocarbons
9.099	70	2-Butenal,(E)-	C ₄ H ₆ O	123-73-9	70	aldehydes
9.313	78	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-3	78	aromatics
9.421	43	2-Hydroxyacetaldehyde	C ₂ H ₄ O ₂	141-46-8	60	aldehydes
9.617	69	3-Penten-2-one	C ₅ H ₈ O	625-33-2	84	ketones
10.623	96	Furan,2,5-dimethyl-	C ₈ H ₈ O	625-86-5	96	furans
11.344	45	Ethane,1,2-diethoxy	C ₈ H ₁₄ O ₂	105-57-7	118	others
11.984	79	1,4-Cyclohexadiene,1-methyl-	C ₇ H ₁₀	4313-57-9	94	cyclic hydrocarbons
12.266	79	1-Methylcyclohexa-2,4-diene	C ₇ H ₁₀		94	ketones
12.611	79	1,3,5-Heptatriene,(E,E)-	C ₇ H ₁₀	17679-93-5	94	others
13.062	91	Toluene	C ₇ H ₈	108-82-3	92	aromatics
14.114	55	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	120-92-3	84	ketones
15.948	95	Pyrazole,1,4-dimethyl	C ₅ H ₈ N ₂	1072-68-0	96	cyclic hydrocarbons
16.314	41	2,4-Hexandien-1-ol	C ₆ H ₁₀ O	111-28-4	98	others
16.667	69	(R)-(+)-3-Methylcyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	6672-30-6	98	ketones
17.166	91	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106	aromatics
17.558	91	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106	aromatics
18.616	91	Xylene (other isomers)	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106	aromatics
19.143	67	2-Cyclopenten-1-one,2-methyl-	C ₆ H ₈ O	1120-73-6	96	ketones
19.423	95	Ethanone,1-(2-furanyl)-	C ₆ H ₆ O ₂	1192-62-7	110	furans
19.574	121	1,3-Cyclohexadiene,1,3,5,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	4724-89-4	136	cyclic hydrocarbons
20.539	67	2-Cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	30434-64-1	110	ketones
21.181	107	1,3-Cyclopentadiene,5,5-dimethyl-2-propyl-	C ₁₀ H ₁₆		136	cyclic hydrocarbons
21.391	107	1,3-Cyclopentadiene,5-(1,1-dimethylethyl)-	C ₉ H ₁₄	35059-40-6	122	cyclic hydrocarbons
21.621	105	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120	aromatics
21.729	110	2-Furancarboxaldehyde,5-methyl-	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	110	furans

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

21.984	105	Benzene, 1,2,3-trimethyl	C ₉ H ₁₂	526-73-8	120	aromatics
22.254	94	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	94	phenols
22.542	121	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	4724-89-4	136	cyclic hydrocarbons
23.104	105	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	120	aromatics
23.346	118	Benzocyclobuten-1(2H)-one	C ₈ H ₆ O	3469-06-5	118	aromatics
24.033	93	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)	C ₁₀ H ₁₆	99805-90-0	136	cyclic hydrocarbons
24.133	119	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	134	aromatics
24.384	112	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl-	C ₁₀ H ₁₄	80-71-7	134	ketones
24.568	68	D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	136	cyclic hydrocarbons
24.907	67	2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	1121-05-7	110	ketones
25.001	117	Indane	C ₉ H ₁₀	496-11-7	118	aromatics
25.384	69	Methacrylic anhydride	C ₈ H ₁₀ O ₃	760-93-0	154	ketones
25.453	108	Phenol,2-methyl-	C ₇ H ₈ O	95-48-7	108	phenols
25.68	105	Benzene,1,4-diethyl	C ₁₀ H ₁₄	105-05-5	134	aromatics
25.874	109	2-Cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	C ₈ H ₁₂ O	30434-65-2	124	ketones
26.325	107	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	106-44-5	108	phenols
27.018	109	Phenol,2-methoxy- or guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	124	phenols
27.843	107	Phenol,2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	576-26-1	122	phenols
28.05	131	Benzofuran,2-methyl-	C ₉ H ₈ O	4265-25-2	132	furans
29.297	122	Phenol,2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	122	phenols
29.373	107	Phenol,2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	526-75-0	122	phenols
29.735	130	Naphthalene,1,2-dihydro	C ₁₀ H ₁₀	447-53-0	130	aromatics
29.982	107	Phenol,3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	90-00-6	122	phenols
30.084	122	Phenol,2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	122	phenols
30.58	123	2-Methoxy,5-methylphenols	C ₈ H ₁₀ O ₂	1195-09-1	138	phenols
30.97	110	Catechol	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	110	phenols
31.057	123	Creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	93-51-6	138	phenols
31.31	128	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128	aromatics
31.64	121	Phenol,2,4,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	527-60-6	136	phenols
32.234	146	Benzofuran,4,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	28715-26-6	146	furans
32.651	121	Phenol,2-ethyl,5-methyl-	C ₉ H ₁₂ O	1687-61-2	136	phenols
33.428	78	1,2-Benzenediol,3-methyl-	C ₇ H ₈ O ₂	488-17-5	124	phenols
34.179	137	Phenol,4-ethyl,2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	2785-89-9	152	phenols

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

34.474	124	1,2-Benzenediol,4-methyl-	C ₇ H ₈ O ₂	452-86-8	124	phenols
34.813	104	1H-Indene-1-one,2,3-dihydro-	C ₉ H ₈ O	83-33-0	132	aromatics
35.385	141	1H-Indene-1-ethylidene	C ₁₁ H ₁₀	2471-83-2	142	aromatics
35.55	135	2-Methoxy-4-vinylphenols	C ₉ H ₁₀ O ₂	7786-61-0	150	phenols
36.461	134	Phenol,4-(2-propenyl)-	C ₉ H ₁₀ O	501-92-8	134	phenols
36.771	138	1,4-Benzenediol,2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	654-42-2	138	phenols
36.926	164	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	164	phenols
37.253	137	Phenol,2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	2785-87-7	166	phenols
37.712	123	4-Ethylcatechol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1124-34-6	138	phenols
38.651	151	Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	121-33-5	152	aldehydes
38.701	164	Phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-54-1	164	phenols
39.137	156	Naphtalene,1,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	569-41-5	156	aromatics
40.136	164	Trans-Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	5932-68-3	164	phenols
41.397	151	Apocynin	C ₉ H ₁₀ O ₃	498-02-2	166	phenols
41.551	60	Levoglucofan	C ₆ H ₁₀ O ₅	498-07-7	162	levoglucofan
41.771	105	alpha-Muurolefin	C ₁₅ H ₂₄	31983-22-9	204	aromatics
42.257	151	Benzoic acid,4-hydroxy-3-methoxy-,methyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₄	3943-74-6	182	esters
42.593	137	2-Propanone,1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	2503-46-0	180	ketones
42.729	144	2-Naphtalenol	C ₁₀ H ₈ O	135-19-3	144	aromatics
44.327	151	alpha-Amino-3'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone	C ₉ H ₁₁ NO ₃	90765-44-9	181	ketones
44.543	169	Naphtalene,1-methyl-7-(1-methylethyl)-	C ₁₄ H ₁₆	490-65-3	184	aromatics
46.199	137	Homovanillic acid	C ₉ H ₁₀ O ₄	306-08-1	182	acids
48.896	178	2- Propenal,3-(4-hydroxy-3 methoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	458-36-6	178	aldehydes
53.033	74	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	270	esters
54.399	192	Phenanthrene,1-methyl	C ₁₅ H ₁₂	832-69-9	192	polyaromatics
55.217	159	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1- methylethyl)-,[1R-(1α,4αβ,10αα)]-	C ₂₀ H ₂₈ O	24305-50-5	284	polyaromatics
56.198	241	4b,8-Dimethyl-2- Isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro	C ₁₉ H ₂₈		256	polyaromatics
57.242	191	Phenanthrene,4,5-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄	3674-69-9	206	polyaromatics
57.538	254	1,7,7-Trimethyl-3- phenethylidenebicyclo[2.2.1]heptan-2-one	C ₁₈ H ₂₂ O		254	ketones
58.089	223	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	C ₁₈ H ₂₂	6566-19-4	238	polyaromatics
58.839	223	4,4'-Diisopropylbiphenyl	C ₁₈ H ₂₂	18970-30-4	238	polyaromatics

ANEXO I: COPIA DE LOS TRABAJOS PUBLICADOS

59.589	220	Phenanthrene,2,3,5-trimethyl	C ₁₇ H ₁₆	3674-73-5	220	polyaromatics
59.883	195	Anthracene,9-buty,1,2,3,4-tetrahydro-	C ₁₈ H ₂₂		238	polyaromatics
60.124	221	1-[4-(2-p-Tolylvinyl)phenyl]ethanone	C ₁₇ H ₁₈ O		236	ketones
60.243	241	Primaric acid	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	127-27-5	302	acids
60.913	219+220	Retene	C ₁₈ H ₁₈	483-65-8	234	polyaromatics
62.889	248	8-Isopropy-1,3-dimethylphenanthrene	C ₁₉ H ₂₀	135886-06-5	248	polyaromatics
62.997	137	Homovanilyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	2380-78-1	168	phenols
63.13	239	Methyl dehydroabietate	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	1235-74-1	314	esters
64.246	256+257	Methyl abietate	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	127-25-3	316	esters
66.356	149	Diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	131-20-4	390	esters

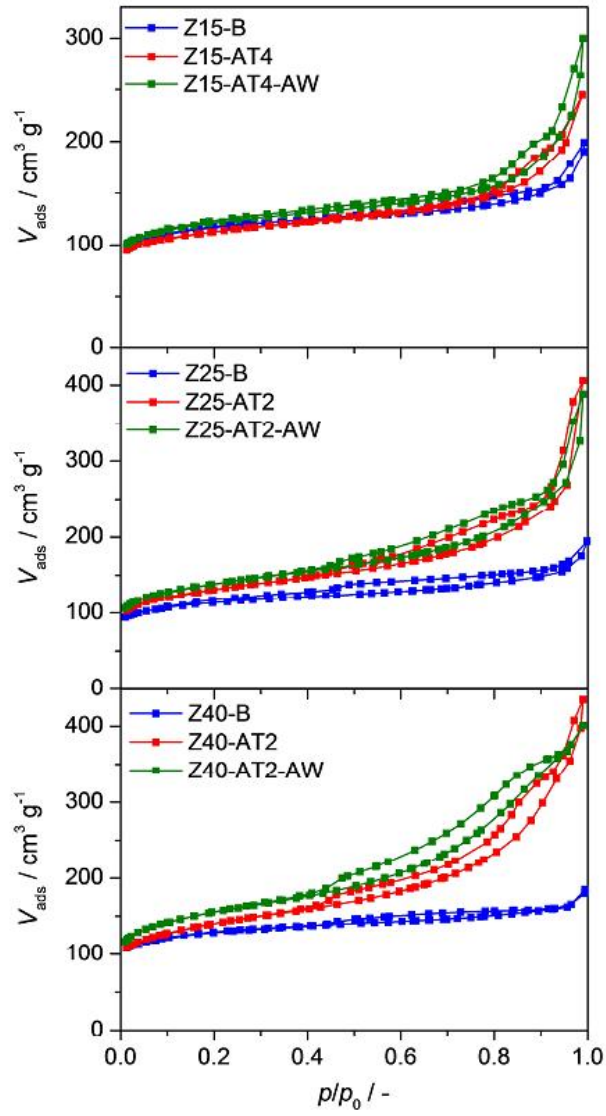


Figure S1. Nitrogen isotherms at 77 K of the bulk and hierarchical ZSM-5 zeolites.

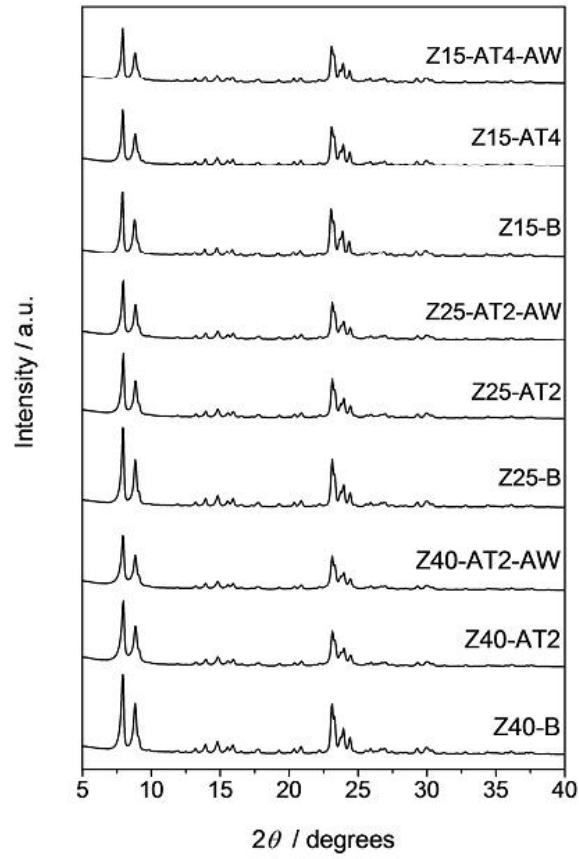


Figure S2. X-ray diffractograms of the bulk and hierarchical ZSM-5 zeolites.

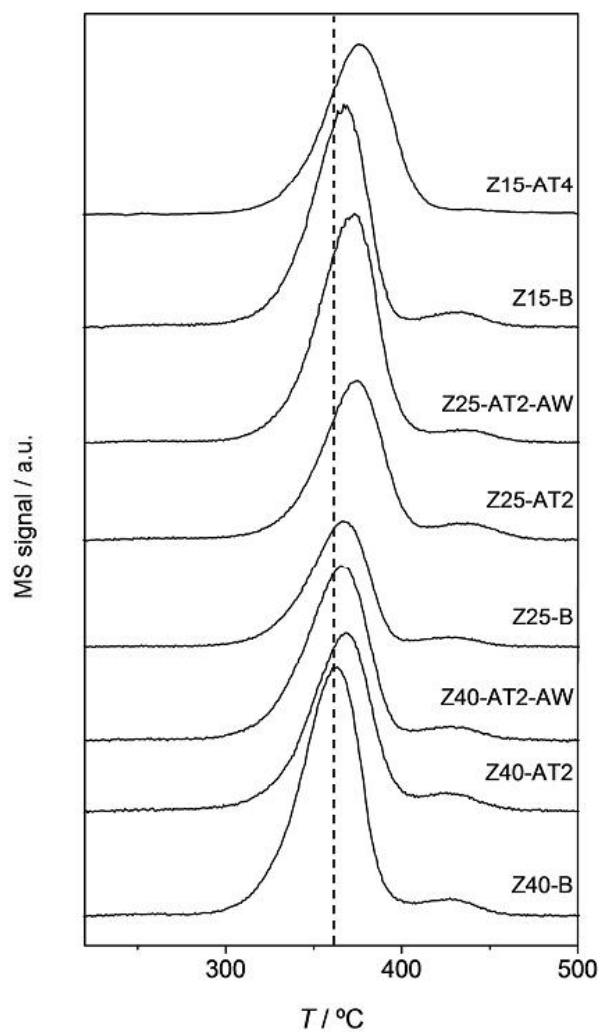


Figure S3. Propene evolution evidenced upon TPSR of *n*-propylamine over the bulk and hierarchical zeolites.

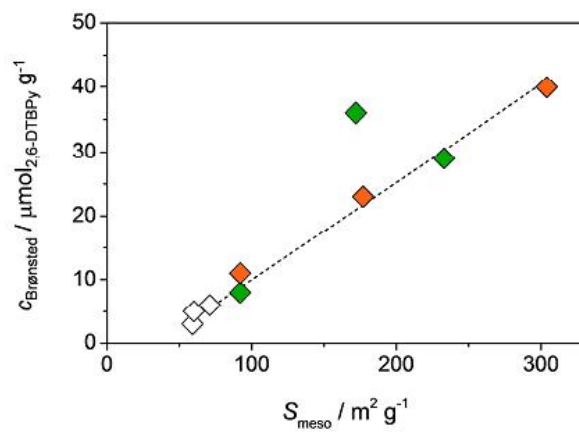
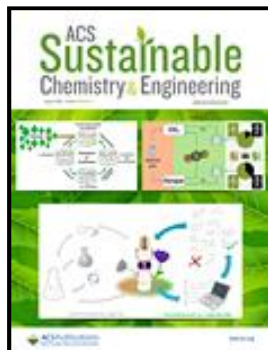


Figure S4. Correlation between the external surface area and the amount of Brønsted acid sites at the external surface. Open symbols represent the bulk zeolites, green symbols the hierarchical zeolites prepared by alkaline treatment, and orange symbols denote the hierarchical zeolites prepared by a sequential alkaline and acid treatment.

ARTÍCULO VII



AUTORES: Veses A, Puértolas B, López JM, Solsona B, Callén MS, García T.

TÍTULO: Promoting the deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites.

REFERENCIA: *ACS Sustainable Chem. Eng* 2016; 4: 1653–1660.

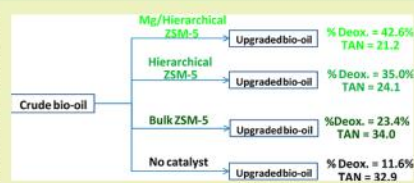
Promoting Deoxygenation of Bio-Oil by Metal-Loaded Hierarchical ZSM-5 Zeolites

Alberto Veses,[†] Begoña Puértolas,[†] José Manuel López,[†] María Soledad Callén,[†] Benjamín Solsona,[‡] and Tomás García^{§,†}[†]Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza, Spain[‡]Department of Chemical Engineering, Universitat de Valencia, 46100 Burjassot, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The catalytic upgrading of crude bio-oils obtained through the pyrolysis of lignocellulosic biomass remarkably improves the properties of the final bio-oil. Here, it is demonstrated that the impregnation of hierarchically structured ZSM-5 zeolites with metal cations (Sn, Cu, Ni, or Mg) promotes oxygen removal. Remarkably, the Mg-loaded hierarchical zeolite has led to the best fuel characteristics, achieving the greatest reduction in the oxygen content and the lowest acidity. The promotion of ketonization reactions of acids with aldehydes to produce ketones seems to be favored over the Lewis acid sites created after incorporation of Mg cations at the ion exchange sites. A slightly lower deoxygenation rate is obtained for Cu-loaded hierarchical ZSM-5 zeolite. However, some subtle differences are identified, such as the remarkable amount of evolved CO observed in the gas fraction. Thus, decarbonylation of acids to aldehydes at Cu cations incorporated at ion exchange positions seems to be the prevalent deoxygenation reaction for this solid. Similarly, the preferential mechanism for O-removal using hierarchically structured Ni and Sn-ZSM-5 zeolite catalysts seems to proceed through decarbonylation and decarboxylation reactions at the Lewis acid sites evolved after metal incorporation. Although a prevalent reaction mechanism could not be identified, lower cation incorporation at ion exchange positions could explain the inferior deoxygenation rate. In all the cation-loaded hierarchical zeolites, the incorporation of metallic species at the ion exchange sites decreases the production of aromatics, and this is linked with a lower amount of Brønsted acid sites.

KEYWORDS: Hierarchical ZSM-5 zeolite, Metal loading, Bio-oil upgrading, Deoxygenation



INTRODUCTION

Due to great availability along with its relatively low cost, lignocellulosic biomass is an attractive feedstock as a potential clean energy source.¹ Among the different pathways for the valorization of lignocellulosic biomass, pyrolysis seems to be one of the most advantageous methods. The transformation of lignocellulosic biomass through pyrolysis produces a liquid called bio-oil, composed by a complex mixture of oxygenated compounds, such as aldehydes, ketones, furans, and phenolic compounds,^{2,3} which jointly with carboxylic acids lead to many undesirable characteristics, preventing its direct application in the current infrastructures.⁴ To overcome these limitations, catalytic cracking is identified as one of the most promising solutions, although additional efforts to develop stable and selective catalysts are still required.⁵

Zeolites are the most promising candidates for the upgrading of catalytic vapors due to their great hydrothermal stability, controllable acidity, porous structure, and shape selectivity. Particularly, it has been observed that ZSM-5 zeolites have the ideal pore size and acidity for cracking and aromatization reactions, where enhanced accessibility to the zeolite acid sites remarkably increases the production of aromatics.^{6,7} Therefore,

further improvement in the production of aromatics has been attained by the introduction of additional mesoporosity due to a reduction in the amount of purely microporous domains in which the diffusion of hydrocarbons is often strongly constrained.⁸ Significantly, the application of hierarchical ZSM-5 zeolites for the deoxygenation of pyrolysis vapors has shown promising selectivity benefits independently of the synthetic approach applied to introduce auxiliary mesoporosity.^{9,10} More recently, we have found that not only are mesoporosity and accessibility to the acid sites key parameters for the production of aromatic-enriched bio-oils but there is also a porosity–acidity interplay.¹¹ Indeed, we have demonstrated that the increased aromatics fraction correlates with the increased number of accessible Brønsted acid sites at the mesopore surface, where preferential occurrence of decarbonylation reactions are essential for enhanced aromatic production.

Received: December 1, 2015

Revised: January 14, 2016

Published: January 27, 2016

Additionally, it is also widely reported that the introduction of different cations as nonframework species also improves the bio-oil characteristics^{12,13} in combination with strong acid sites. Iliopoulou and co-workers¹⁴ found out that the incorporation of Co and especially Ni in several ranges (1–10 wt %) over microporous zeolites had a positive effect on the deoxygenation process and led to an increase in the aromatics yield due to dehydrogenation reactions promoted by NiO and Co₂O₄ nanoparticles supported on the catalyst. Cheng et al.¹⁵ found out that Ga-doped H-ZSM-5 zeolite behaves as a bifunctional catalyst where Ga promoted decarbonylation and olefin aromatization pathways, while the remaining ZSM-5 portion catalyzed the remaining reactions for the production of aromatics (oligomerization and cracking), enhancing the aromatic fraction up to 40 wt % compared to the parent zeolite. In line with these findings, we have recently tested the behavior of several cation-impregnated microporous zeolites, noticing that those solids impregnated with Ga, Ni, or Sn (1 wt %) led to the highest production of hydrocarbons. Additionally, although the presence of metal species always promoted deoxygenation reactions, the highest deoxygenation rate was reached with the Mg-impregnated ZSM-5 zeolite.¹²

However, although both the development of mesoporosity and incorporation of new metal active sites have demonstrated to be favorable routes for bio-oil upgrading, the use of mesoporous bifunctional catalysts is still limited to Ga-loaded zeolites.¹⁶ Therefore, owing to the advances achieved on the use of mesoporous H-ZSM-5 catalysts, the study of cation-loaded mesoporous catalysts praises the potential for further improvements on bio-oil quality.

The aim of the present work is to further increase the deoxygenation of biomass-derived pyrolysis oils using metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. A hierarchical ZSM-5 zeolite prepared by a sequential process, coupling an alkaline treatment followed by acid washing of a commercial ZSM-5 (Si/Al = 40), is wet impregnated with Ni, Sn, Cu, or Mg nitrate salts, leading to four different 1 wt % metal-loaded hierarchical zeolites. Oxygen reduction, aromatics formation, chemical composition, and fuel properties of the upgraded bio-oils have been determined, and the obtained results have been related to the main properties of the catalysts.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Production of Raw Pyrolysis Bio-Oil. Raw pyrolysis bio-oil used in the experiments was obtained from an auger reactor of 100 kWh of nominal capacity for woody biomass. The experiment was carried out at 450 °C using N₂ as a carrier gas, feeding 2 kg/h of biomass at atmospheric pressure. The reactor operation and performance of the global process are described elsewhere.¹⁷ The liquid obtained was separated in two different layers by centrifugation at 1500 rpm for 1 h: upper or aqueous layer and bottom or organic layer. The organic layer was the most interesting to be upgraded for its potential use as a regular fuel due to its properties, both less water and oxygen content and higher high calorific value (HHV) in comparison with the aqueous layer. From now on, the organic layer will be referred to as the raw bio-oil. The main raw bio-oil properties are as follows: water content, 11 wt %; total acid number (TAN), 34 mg KOH/g_{bio-oil}; pH 4.4; viscosity, 86 cP; density, 1.3 g/mL; HHV, 25 MJ/kg; ultimate analysis (wt %), 60% C, 7.4% H, 0.3% N, 32% O; GC/MS composition (area %), 51% phenols, 4.5% acids, 6.6% aldehydes, 11.7% furans, 11.1% ketones, 3.5% cyclic hydrocarbons, 0.7% aromatic hydrocarbons, 0.3% naphthenics, 7.2% polyaromatic hydrocarbons, and 3.2% esters.

Catalyst Preparation. A commercial ZSM-5 zeolite (CBV 8014, Zeolyst International, nominal Si/Al ratio = 40, NH₄-form) was

converted to the protonic form by calcination at 450 °C for 6 h in static air (ramp rate = 5 °C/min). Hierarchical ZSM-5 was prepared by desilication in stirred aqueous NaOH (≥98% Sigma-Aldrich) solution (0.2 M, 65 °C, 30 min, 30 cm³/g_{zeolite}) followed by a treatment in aqueous HCl (37 wt % Scharlau) solution (0.1 M, 65 °C, 6 h, 100 cm³/g_{zeolite}) to restore a similar bulk Si/Al atomic ratio.¹⁸ The slurries resulting from each step were quenched in ice–water and filtered, and the isolated solids were washed out extensively with deionized water and dried at 105 °C for 13 h. The hierarchical sample was converted into the H-form by two consecutive ion exchanges in aqueous ammonium nitrate (99.8% Fisher Scientific) solution (1 M, 80 °C, 24 h, 12 cm³/g_{zeolite}) followed by calcination as described above. The loading of nickel, tin, copper, and magnesium was carried out by wet impregnation, treating the zeolites (3 g) in stirred aqueous solutions of the corresponding nitrates (1 wt %). Samples are coded as Meso-HZ40 and Meso-MeHZ40 for acidic hierarchical and cation-loaded hierarchical zeolites, respectively, where Me was Ni, Sn, Cu, or Mg, depending on the impregnated metal.

Methods. Catalytic Tests. Catalytic upgrading experiments were carried out in a fixed bed reactor (0.5 g catalyst, GHSV = 5 h⁻¹) operating at atmospheric pressure using N₂ as the carrier gas. A non catalytic test under the same experimental conditions but using sand instead of the zeolite catalyst was also performed in order to study the effect of the catalyst on the overall performance. A brief description of the catalytic upgrading reactor is provided as Supporting Information. For a detailed description about the process and experimental protocol, the reader is referred to ref 12. The acquired products were divided into several fractions: upgraded bio-oil, which is separated into organic and aqueous fractions by centrifugation, solid residue, and gas fraction. The solid residue consists of a mixture of char, tar, and coke. Char accomplishes the solid fraction deposited on the top plug, which was gravimetrically assessed. Tar is the acetone-soluble portion determined gravimetrically by evaporating the solvent after washing out the surface of the inner tube, and coke was calculated by the weight difference before and after heating the used catalyst in static air at 600 °C for 2 h (heating rate: 20 °C/min). Three replicate runs were carried out for the Meso-HZ40 sample, showing similar liquid, solid, and gas yields with an experimental error lower than 5.0%.

Characterization. Characterization of Catalysts. The characterization of the catalysts was completed by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with *in situ* adsorption of pyridine, and transmission electron microscopy (TEM). X-ray diffraction patterns were measured with a Bruker D8 Advance series II diffractometer using monochromatic Cu K α radiation (λ = 0.1541 nm). Data were collected in the 2 θ range from 3° to 40° using a scanning rate of 1°/min. N₂ physisorption was performed by Quantachrome Autosorb 1 gas adsorption analyzer. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed *in situ* under vacuum (4 mbar) at 250 °C for 4 h. FTIR of pyridine was conducted in a Bruker IFS 66 spectrometer (650–4000 cm⁻¹, 2 cm⁻¹ optical resolution, co-addition of 32 scans). Self-supporting wafers of catalyst (5 ton/m², 30 mg, 1 cm²) were degassed under vacuum (10⁻³ mbar) for 4 h at 420 °C, prior to adsorbing pyridine at room temperature. Gaseous and weakly adsorbed molecules were subsequently removed by evacuation at 200 °C for 30 min. The total concentrations of Bronsted and Lewis acid sites were calculated from the band area of adsorbed pyridine at 1545 and 1454 cm⁻¹, respectively, using a previously determined extinction coefficient of ξ (B) = 1.67 cm²/μmol and ξ (L) = 2.94 cm²/μmol. Finally, TEM images were acquired using a FEI Technai F30 microscope operated at 300 kV. The samples were supported on holey carbon-coated copper (or nickel for Meso-CuHZ40) grids by dry dispersion.

Characterization of Liquid and Gas Characterization. The complete characterization of the liquid fuel was carried out by ultimate composition (Carlo Erba EA1108), calorific value (IKA C-2000, according to UNE 164001 EX), water content by Karl Fischer titration (Crisson Titromatic, according to ASTM E203-96), total acid number (Mettler Toledo T50), pH, density (Antor-Paar DMA35N), and viscosity at 40 °C (Brookfield LVDV-E). Additionally, in order to compare the performance of the catalysts minimizing the impact of the

separation step of the liquid fraction, the deoxygenation rate (%Deox) was calculated by excluding the amount of oxygen due to the water content in both the raw and upgraded bio-oil. This parameter was calculated as follows:

$$\text{Deoxygenation (\%)} = \frac{(\%O - \%O_{H_2O})_{\text{bio-oil feed}} - (\%O - \%O_{H_2O})_{\text{upgraded}}}{(\%O - \%O_{H_2O})_{\text{bio-oil feed}}} \times 100 \quad (1)$$

where %O is the oxygen content determined by elemental analysis, and %O_{H₂O} is the percentage of oxygen corresponding to the water content, which is calculated from the water content determined by the Karl Fischer method.

The chemical composition of the organic phase was analyzed by GC/MS using a Varian CP-3800 gas chromatograph connected to a Saturn 2200 ion trap mass spectrometer. A capillary column, Agilent CP-Sil 8 CB, low bleed, 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, (60 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness) was used. An initial oven temperature of 40 °C was maintained for 4 min. Then, a ramp rate of 4 °C/min was implemented to reach a final column temperature of 300 °C. This temperature was maintained for 16 min. The carrier gas was He (BIP quality) at a constant column flow of 1 mL/min. The injector, detector, and transfer line temperatures were 300, 220, and 300 °C, respectively. Samples volumes of 1 μL (1:25, wt %, in a mixture of 1:1 CH₂Cl₂:C₂H₆O) were injected applying a 1:5 split mode, with a solvent delay of 7.5 min. The MS was operated in electron ionization mode within a 35–550 *m/z* range. Each peak was assigned to selected compounds according to the corresponding *m/z* values, which were previously defined in the automatic library search NIST 2011. Each sample was analyzed by duplicate, and results were computed as an average. The compounds identified in the liquid were divided in the following classes: phenols, acids, aldehydes, ketones, furans, cyclic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, naphthenics, polyaromatic hydrocarbons, and esters (Table S1, Supporting Information). Some simplifications of the GC/MS analysis were assumed to determine the semi-quantitative composition of the different groups since, first, it was used an unique response factor for all the identified compounds, and second, it was supposed that the whole sample was eluted and analyzed in the GC/MS chromatogram.

The noncondensable gases were determined by gas chromatography (GC) using a Varian's 490-GC PRO coupled to a thermal conductivity detector (TCD) and equipped with a Molsieve 5 Å column to analyze H₂, O₂, N₂, and CO at 60 °C and with a HayeSep column to analyze CO₂ and hydrocarbons at 90 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Catalysts. The phase purity and crystallinity of the samples were verified by XRD (Figure S2). In all cases, the patterns display the sharp reflections corresponding to the MFI structure and the absence of any metal-containing phase, which is indicative of either the amorphous character of the different metal oxides and/or the well-dispersed small nanoparticles in the external zeolite surface.

Porous properties of the hierarchically structured catalysts are summarized in Table 1. As shown in Figure S3 of the Supporting Information, all the samples exhibited a type I–V isotherm, characteristic of mesoporous materials. The increased N₂ uptake at high relative pressures (*p/p*₀ > 0.5) clearly indicates mesoporous occurrence. As expected, the surface area slightly decreases upon metal incorporation possibly due to the blockage of zeolite pores by metal species.^{6,19} *V*_{MESO} exhibits some differences depending on the metal loaded. While the values were preserved for Meso-SnHZ40 and Meso-NiHZ40, mesoporosity decreased after the introduction of copper or magnesium.

Table 1. Porous and Acidic Characteristics of Acidic and Cation-Loaded Hierarchical Zeolites^a

catalyst	porous characteristics			acidic properties	
	<i>S</i> _{BET} ^b (m ² /g)	<i>V</i> _{MICRO} (cm ³ /g)	<i>V</i> _{MESO} (cm ³ /g)	<i>C</i> _B (μmol/g)	<i>C</i> _L (μmol/g)
Meso-HZ40	528	0.12	0.51	233	28
Meso-SnHZ40	518	0.13	0.53	163	64
Meso-CuHZ40	471	0.13	0.41	108	166
Meso-NiHZ40	500	0.13	0.54	148	270
Meso-MgHZ40	456	0.13	0.33	75	144

^aSpecific surface areas are estimated from the BET equation (*S*_{BET}). *V*_{MICRO} and *V*_{MESO} were calculated by the t-plot method. Acidic properties were calculated by FTIR of adsorbed pyridine.

The occurrence of metal nanoparticles at the external surface of the hierarchical zeolites was examined by TEM (Figure S4, Supporting Information). TEM images of the hierarchical zeolites clearly highlighted the uniform distribution of intracrystalline mesopores and indicated the presence of metallic nanoparticles at the external surface in the case of Meso-SnHZ40 and Meso-NiHZ40 catalysts. The use of hierarchical zeolites clearly reduces the tendency to sinter and form large nanoparticles.²⁰ Contrarily, metal-loaded conventional zeolites exhibit a different behavior likely due to the larger spatial separation in the hierarchical counterparts.^{20,21} Indeed, magnesium or copper cation-loaded zeolites did not reveal the formation of nanoparticles at the catalyst surface. It should be pointed out that the presence of the corresponding metal, including either extraframework amorphous metal oxide clusters or metal cations at specific exchange sites, was confirmed by energy dispersive X-ray analysis, detecting concentration values comparable to the theoretical values (about 1 wt %).

The evolution of the acidic properties after metal incorporation was assessed by the spectroscopic investigation of adsorbed pyridine. Compared to the Meso-HZ40 zeolite, the hierarchically loaded zeolites displayed a reduced amount of Brønsted acid sites (*C*_B), whereas the Lewis acidity (*C*_L) increased upon cation impregnation, which can be related to the incorporation of the metal cations to the ion exchange sites during the impregnation process. The lowest reduction of *C*_B was observed for the Sn-loaded sample. As observed by TEM, metal species were mainly disposed on the external surface of the zeolite as small nanoparticles, which is in agreement with the highest isoelectric point of tin oxide (ca. 5–7) compared to the oxides of the other promoters tested, which are in the 9–12 range. For the Ni-loaded sample, the total acidity strongly increased. While Brønsted acid sites were reduced due to the incorporation of the Ni cation at ion exchange sites, Lewis acid sites increased by a factor of 10. This fact was linked to the presence of nickel nanoparticles at the external surface of hierarchical ZSM-5, as shown in Figure S3 of the Supporting Information, which also exerted Lewis acidity.¹² Finally, the highest reduction in the Brønsted acid sites was observed for the Mg-loaded sample. This observation was in line with previous findings²² where the impregnation of conventional ZSM-5 led to the ion exchange of protons for Mg²⁺, which resulted in a decrease in the number of Brønsted acid sites and an increased number of Lewis acid sites caused by the presence of Mg(OH)⁺. Accordingly, the total number of acid sites was comparable to the parent Meso-HZ40.

Table 2. Product Distribution of Bio-Oil Upgrading Process over Acidic and Cation-Loaded Hierarchical Zeolites^a

	process yields							
	liquid (wt %)	solid			gas (wt %)	org-aq phase ^c (wt %)	total water ^d (g _{water} /g _{bio-oil feed})	coke _{zeolite} ^e (wt %)
		char (wt %)	tar (wt %)	coke ^b (wt %)				
non catalytic	57	19	3	–	19	68–32	0.082	–
Meso-HZ40	57	21	4	2	21	61–39	0.075	18
Meso-SnHZ40	56	19	2	2	19	63–37	0.067	18
Meso-CuHZ40	60	20	2	1	20	65–35	0.072	15
Meso-NiHZ40	59	22	3	2	22	61–39	0.088	23
Meso-MgHZ40	60	20	1	1	20	68–32	0.064	16

^aBoth total water formation and percentage of coke deposited on the zeolite per gram of fresh catalyst during the upgrading process are also included. ^bMass of coke formed during the upgrading process per 100 g of bio-oil feed. ^cPercentage of organic and aqueous phase in the upgraded bio-oil. ^dInitial water content was subtracted. ^ePercentage of coke deposited on zeolite per gram of the fresh catalyst.

Table 3. Yield to Gas Products over Acidic and Cation-Loaded Hierarchical Zeolites

	gas yield (g/100 g _{bio-oil feed})						
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂
non catalytic	0.02	1.16	0.84	1.11	1.63	1.62	12.74
Meso-HZ40	0.02	0.87	1.87	0.52	0.56	7.86	8.53
Meso-SnHZ40	0.03	0.60	1.33	0.56	0.53	7.22	8.54
Meso-CuHZ40	0.02	0.76	1.27	0.65	0.68	9.00	8.06
Meso-NiHZ40	0.08	0.98	1.98	0.79	0.79	7.98	8.92
Meso-MgHZ40	0.01	0.73	1.25	0.57	0.51	7.10	10.23

Table 4. Elemental Analysis and Fuel Properties of Initial, Non Catalytic, and Catalytic Tests^a

	elemental analysis				fuel properties						
	%C	%H	%N	%O ^b	H ₂ O (wt %)	TAN (mg _{KOH} /g)	pH	density (g/mL)	viscosity (cP)	HHV (MJ/kg)	deox. ^c (%)
raw bio-oil	60.0	7.4	0.3	32.3	11.4	33.8	4.4	1.3	85.5	25.4	–
non catalytic	62.0	7.9	0.1	30.0	7.15	32.9	3.6	1.2	10.2	27.3	11.6
Meso-HZ40	71.9	8.1	0.2	19.8	5.82	24.1	3.1	1.1	9.6	32.5	35.0
Meso-SnHZ40	72.9	8.0	0.1	19.0	5.10	22.8	3.0	1.1	10.1	32.2	35.9
Meso-CuHZ40	73.0	8.1	0.2	18.7	5.94	27.9	3.3	1.1	9.6	32.3	40.2
Meso-NiHZ40	73.6	8.1	0.2	18.2	5.12	22.0	3.4	1.2	10.2	31.8	39.5
Meso-MgHZ40	73.7	8.1	0.2	18.1	5.80	21.2	3.6	1.1	9.8	32.0	42.6

^aDeoxygenation rate during the upgrading process is also shown. ^bCalculated by difference. ^cDeox: deoxygenation rate from initial bio-oil in dry basis, excluding the oxygen due to water content.

Catalytic Upgrading Performance. The catalytic performance of the synthesized materials in the bio-oil upgrading process is presented in Table 2. First, it is worth highlighting that the accurate identification of the different product yields led to the adjustment of the mass balance with an accuracy of $\pm 2.5\%$. The different metals did not introduce significant variations in the liquid yields, which were between 56 and 60 wt % in all cases, being the proportion of organic phase from 61 to 68 wt %. The yield to organic fraction per gram of raw bio-oil feed is also a significant factor in designing an economically feasible process for bio-oil application. Meso-MgHZ40 reached a maximum value of 0.41 g of upgraded organic phase per gram of bio-oil feed ($g_{\text{upgraded}}/g_{\text{bio-oil feed}}$). On the other hand, Meso-HZ40, Meso-NiHZ40, and Meso-SnHZ40 showed the lowest yields, 0.35 $g_{\text{upgraded}}/g_{\text{bio-oil feed}}$. For these samples, the highest production of both coke and water was observed. Total water yield is a key factor resulting from catalytic dehydration reactions. These values were determined from the water content of each phase, leading to a total value ranging from 0.064 $g_{\text{water}}/g_{\text{bio-oil feed}}$ for Meso-MgHZ40 up to 0.088 $g_{\text{water}}/g_{\text{bio-oil feed}}$ for Meso-NiHZ40.

One of the main drawbacks during this upgrading process was the formation of char at the top of the catalyst bed (around 20 wt % in all cases; Table 2), which in addition to the decreasing yield may limit the long-time continuous operation of the reactor due to excessive pressure drop. Another drawback was coke deposition on the zeolite, which could block the accessibility to the active sites, thus diminishing the efficiency of the catalyst. In comparison to the parent hierarchical zeolite (18 wt %), the incorporation of either magnesium or copper to the ion exchange sites entails the lowest amount of coke (16 and 15 wt %, respectively), whereas the presence of nickel nanoparticles at the external zeolite surface strongly promotes its formation (23 wt %) (Table 2). Particularly, the increased amount of coke obtained by the nickel-based catalyst was associated with its reforming-promoted activity, where H₂ was generated *in situ*.^{2,3} Accordingly, the highest H₂ yield was obtained for this catalyst (Table 3).

H₂, CO, CO₂, and light hydrocarbons yields are presented in Table 3. CO and CO₂ production are key parameters to identifying the different deoxygenating pathways. In general, CO and CO₂ were the dominant components, and CH₄ was

Table 5. GC/MS Semi-Quantitative Analysis of Upgraded Bio-Oil (%/g_{bio-oil feed})^a

family	non catalytic	Meso-HZ40	Meso-SnHZ40	Meso-CuHZ40	Meso-NiHZ40	Meso-MgHZ40
phenols	21.32	15.21	14.66	17.63	15.34	18.41
acids	0.19	0.11	0.13	0.16	0.12	0.13
aldehydes	5.43	0.22	0.29	0.39	0.26	0.27
furans	0.78	0.92	0.78	0.94	0.91	0.96
ketones	2.48	2.36	2.36	2.73	2.63	3.02
cyclic HC ^b	1.09	0.96	1.11	1.09	1.06	1.14
aromatic HC ^b	1.94	8.97	7.98	7.00	7.65	6.92
naphthenics	1.43	1.85	1.47	1.31	1.57	1.00
polyaromatic hydrocarbons	3.88	4.06	4.05	4.90	3.94	5.32
esters	0.04	2.14	2.40	2.67	2.31	3.02

^aResults of the non catalytic test are also included for comparative purposes. ^bHC: hydrocarbons.

the hydrocarbon produced at the highest concentration. It can be observed that compared to the parent Meso-HZ40 zeolite, Sn- and Ni-loaded hierarchical zeolites hardly modified the CO and CO₂ yield in the gas. On the other hand, CO and CO₂ yields considerably increased for Meso-CuHZ40 and Meso-MgHZ40, respectively, which accounted for the preferential decarbonylation reactions in the first case or decarboxylation reactions for the Mg-based catalyst.

Properties of Bio-Oil. After the catalytic upgrading of bio-oil, a large variety of the oxygenated compounds initially present in the bio-oil were converted into aromatic hydrocarbons, CO, CO₂, and H₂O, conferring to the liquid different properties as fuel (Table 4). Elemental analysis of the upgraded bio-oils showed an outstanding reduction of oxygen content for Meso-HZ40, which further increased for all metal-loaded catalysts. The highest deoxygenation degree was obtained by Meso-CuHZ40 and Meso-MgHZ40 zeolites. Another important fuel parameter is the acidity quantified by TAN, which is related to the potential of the liquid to cause corrosion. All mesoporous zeolite-derived catalysts showed a reduced TAN compared to that obtained for the non catalytic test. Interestingly, cation-loaded catalysts also showed a lower TAN (except in the catalyst with copper) than the parent hierarchical ZSM-5 zeolite, being the lowest value observed for the Mg-loaded catalyst. On the other hand, it is worth commenting that although a noteworthy improvement of HHV was achieved after bio-oil upgrading (i.e., from 25 to 32 MJ/kg), cation loading did not show any relevant effect. A similar behavior was observed for other bio-oil physical properties such as viscosity or density.

GC/MS analysis was used to identify different compounds in the organic liquid fraction. More than 100 different compounds were detected (Table S1, Supporting Information). The composition of the bio-oil was assessed by a semi-quantitative approach determining the relative area percentage for all the identified constituents, which were classified in different groups (phenols, acids, aldehydes, furans, ketones, cyclic HC, aromatic HC, naphthenics, polyaromatic hydrocarbons, and esters). The relative amount of each group was calculated based on the product of the relative area of each group, liquid yield, and weight percentage of the organic fraction, whose units are expressed as percentage per gram of feed (%/g_{bio-oil feed}). By taking into account the amount of bio-oil fed, this approach enables the most accurate form of qualitative comparison. The semi-quantitative approach showing the relative area percentage for the main fractions is shown in Table 5. For a better comparison of the catalysts performance on the distribution of the liquid products, the results obtained for the non catalytic

tests were included in the first column. The major components of raw bio-oil are phenols, aldehydes, ketones, acids, polyaromatics, and furans. Phenols, furans, and oxygen-containing compounds, such as acids and carbonyls (aldehydes and ketones), are considered undesirable fractions for energy production, whereas hydrocarbon fractions are desirable fractions. Nevertheless, ester compounds have also been used as renewable fuel due to their neutral character and remarkable stability under storage and compatibility with present infrastructures.

After the catalytic upgrading process, the reduction of some of the undesired oxygenated compounds was evidenced. In particular, the relative amount of aldehydes and some of the phenolics compounds decreased, whereas the amount of aromatic compounds significantly increased for all the catalysts tested. Although the parent Meso-HZ40 catalyst yielded the highest amount of aromatics and naphthenics, Meso-MgHZ40, which was the catalyst with the highest deoxygenation rate, led to the greatest amount of ketones, esters, and polyaromatic hydrocarbons. Accordingly, the deoxygenation rate was in line with the formation of new oxygen-containing compounds with lower oxygen content rather than the production of aromatic compounds, which was a prevalent deoxygenation route for the parent Meso-HZ40 zeolite. Although these results were opposite to those found for metal-loaded microporous zeolite-based catalysts,^{12,14} it should be highlighted that the mesoporous zeolites exhibit distinct porous and acidic properties, which could result in a different speciation of the active species and ultimately in a dissimilar and enhanced catalytic performance.

Role of Acidic Active Sites and Textural Properties in Bio-Oil Deoxygenation. Bio-oil vapors can be deoxygenated by zeolites through several reactions such as cracking, dehydration, decarbonylation, decarboxylation, oligomerization, and aromatization reactions.¹³ We have recently observed that Bronsted acid sites at the mesopore surface on hierarchical ZSM-5 zeolites¹¹ play a fundamental role in aromatization reactions and are critical for cracking the oxygenated compounds in the pyrolysis vapor,^{24,25} thus contributing to protolytic cracking and olefin oligomerization for aromatic hydrocarbons formation.²⁶ Accordingly, the results achieved in the present work showed that the higher the amounts of Bronsted acid sites are, the higher the yields to aromatics are (Figure 1). This fact pointed out that cation exchange was likely accomplished at the external surface and the mesopore walls, leading to lower production of aromatic compounds during the upgrading process. However, although aromatization is one of the main mechanisms in deoxygenation by means of acidic

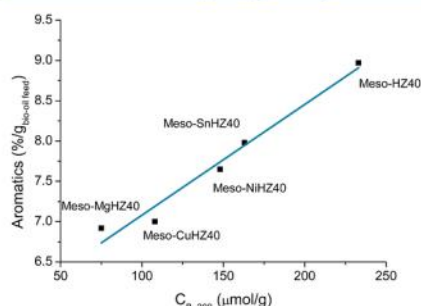


Figure 1. Variation of the formation of aromatics with the amount of Bronsted acid sites determined the spectroscopic investigation of adsorbed pyridine after degassing at 200 °C.

zeolites, herein it was observed that deoxygenation rate decreased when increasing Bronsted acidity (Figure 2a). This could indicate that decreasing the amount of Bronsted acid sites and creating new Lewis acid sites by cation incorporation to the specific exchange sites could have a preponderant role in the deoxygenation process. Accordingly, it was observed that, except in the case of the Ni-loaded catalyst, which presented a remarkably high value of Lewis acidity due to the presence of nickel nanoparticles, the extent of deoxygenation increases with the amount of Lewis acid sites (Figure 2b).

The highest rate of deoxygenation was achieved using Meso-MgHZ40, which was in line with the results found for metal-impregnated microporous ZSM-5 zeolites.¹² This behavior can be linked to the maximum of metal cations at ion exchange sites. The presence of Mg cations at extraframework positions was postulated for this solid, which could act as Lewis active sites for different deoxygenation reactions, such as the ketonization of the bio-oil acid compounds.²⁷ In fact, the maximization of the CO₂ byproduct could be proof for the presence of ketonization reactions of acids with aldehydes to produce ketones as we have recently observed for the microporous Mg-impregnated ZSM-5 zeolite.¹² This fact was in line with the observed data since the Mg-containing catalysts produced the highest concentrations of CO₂ and ketones and the lowest acidity. According to the literature,²⁸ these ketones could be consecutively converted into aldols (aldol condensa-

tion) and into aromatic compounds. In line with this, an inverse relationship between the formation of aromatics and ketones was observed for all the catalysts, suggesting that an important part of the aromatics formed proceeded from the decarbonylation of ketones (Figure 3). Unfortunately, this reaction

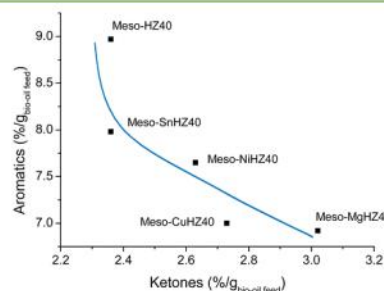


Figure 3. Relationship between the production of aromatics and ketones.

seemed to be prevented for Mg-loaded zeolites, likely due to fact that these catalysts presented the lowest amount of Bronsted acid sites. In agreement with this, this catalyst produced the highest amount of polyaromatic hydrocarbons and the lowest coke formation, suggesting that the evolution of polyaromatic hydrocarbons at Bronsted acid sites as coke precursors was not favored. On the other hand, although it cannot be totally ruled out that the highest deoxygenation rate could also be related to the promotion of esterification reactions since Meso-MgHZ40 showed the highest amount of esters and the lowest acidity, a higher water concentration should be expected for this sample.

It should be also highlighted that the Meso-CuHZ40 catalyst presented a high deoxygenation rate, only slightly lower than that observed for the Mg-loaded catalyst. In this case, product analysis presented some subtle differences. The most significant feature was the remarkable amount of evolved CO observed in the gas fraction. Thus, it seems that acid decarbonylation to aldehydes could be taking place. In fact, the highest amount of aldehydes was observed for this sample. Additionally, it cannot be ruled out that the presence of copper at the ion exchanged sites appeared to favor the decarbonylation of furans and

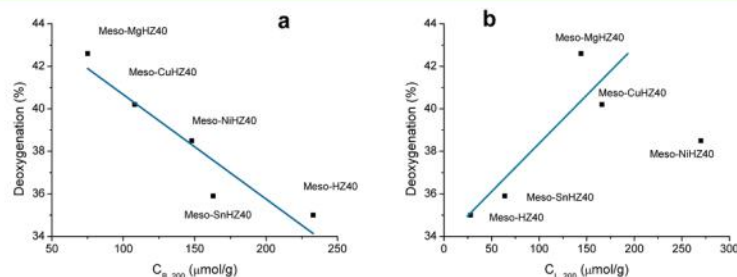
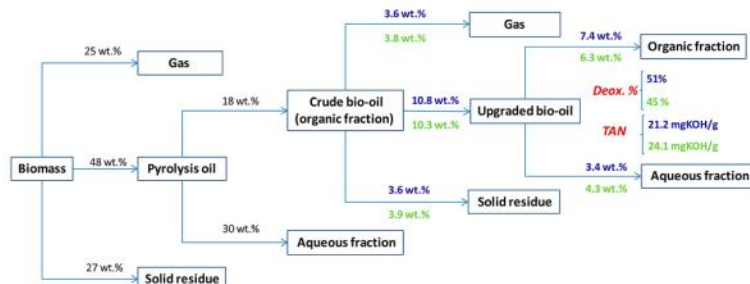


Figure 2. Variation of the extent of deoxygenation with the amount of Bronsted acid sites (a) and Lewis acid sites (b) after degassing at 200 °C.

Scheme 1. Overall Mass Flow in Catalytic Pyrolysis of Pine Wood Chips and Subsequent Catalytic Upgrading of Resulting Crude Bio-Oil over Hierarchical Zeolites^{4†}

[†]Meso-HZ40 (green) and Meso-MgHZ40 (blue).

aldehydes, preventing their dehydration on the Brønsted acid sites that eventually can yield into coke formation. As shown above, a minimum formation of coke was observed for this catalyst.

Finally, it is worth commenting on the performance of Meso-NiHZ40 and Meso-SnHZ40. As previously mentioned for these solids, metal sites were predominantly deposited at the external surface as tiny nanoparticles. In both solids, although a higher deoxygenation rate than the parent hierarchical zeolite was obtained, an apparent role of these metal sites was not observed. Indeed, the deoxygenation rate was again correlated with the decreasing amount of Brønsted acid sites. Although the presence of Ni and consequently higher *in situ* generated H₂ may participate in hydrogen transfer reactions leading to an increase of saturated hydrocarbons,¹² this reaction mechanism was not relevant under our process conditions. Indeed, the preferential mechanism for O-removal using hierarchically structured Meso-Cu and Meso-SnZSM-5 zeolite-derived catalysts also seems to occur through decarbonylation and decarboxylation reactions on the Lewis acid sites incorporated at ion exchange positions (Figure 2). Finally, it is worth commenting that although the impact of the different metallic species on the properties and composition of the upgraded bio-oil has been disclosed in the manuscript, the metal loading in the catalyst could also be a key parameter. Experiments to determine the optimal composition of the catalyst are in progress.

As a summary of the work undertaken, Scheme 1 presents the overall mass flow in the catalytic pyrolysis of pine woods and the further catalytic upgrading of the resulting crude bio-oil. The results obtained in the catalytic upgrading by the parent hierarchical zeolite are compared with those obtained by the magnesium containing catalyst. A higher organic fraction was attained using the Mg-loaded hierarchical zeolite as well as a higher deoxygenation rate and a lower TAN, leading to an overall improvement of the bio-oil properties.

CONCLUSIONS

In this work, we have investigated the development of metal-loaded hierarchical zeolites as catalysts for the deoxygenation of bio-oil. The impregnation of the hierarchical zeolite with different metals (Sn, Cu, Ni, or Mg) reveals that an enhancement in the deoxygenation extent compared to the

parent acidic hierarchical zeolite is achieved in all cases. In particular, Meso-MgHZ40 is the catalyst that has led to the best fuel characteristics. Despite the incorporation of magnesium, active sites do not maximize production of desired aromatics. They have a positive effect on the quality of the final liquid, diminishing the problems associated with acidity and achieving the greatest reduction in the oxygen content. Although this is not a detailed mechanistic study, the deoxygenation seems to proceed mainly through decarboxylation and/or decarbonylation processes rather than through dehydration.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01606.

Brief description of catalytic upgrading reactor; results of XRD, N₂ sorption, and TEM of different zeolites; and individual compounds quantified by GC/MS for upgraded bio-oil. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tomas@icb.csic.es.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful for the Spanish MINECO and European Union FEDER funds for providing support for this work (projects CTQ2012-37984-C02-01 and CTQ2012-37925-C03-02).

REFERENCES

- Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. Fast pyrolysis process of biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, *4*, 1–73.

- (3) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 848–889.
- (4) Hossain, A. K.; Davies, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 165–189.
- (5) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal., A* **2011**, *407*, 1–19.
- (6) Park, H. J.; Heo, H. S.; Jeon, J. K.; Kim, J.; Ryoo, R.; Jeong, K. E.; Park, Y. K. Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites. *Appl. Catal., B* **2010**, *95*, 365–373.
- (7) Foster, A. J.; Jae, J.; Cheng, Y. T.; Huber, G. W.; Lobo, R. F. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. *Appl. Catal., A* **2012**, *423–424*, 154–161.
- (8) Milina, M.; Mitchell, S.; Crivelli, P.; Cooke, D.; Pérez-Ramírez, J. Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically structured zeolite catalysts. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3922.
- (9) Lee, H. I.; Park, H. J.; Park, Y. K.; Hur, J. Y.; Jeon, J. K.; Kim, J. M. Synthesis of highly stable mesoporous aluminosilicates from commercially available zeolites and their application to the pyrolysis of woody biomass. *Catal. Today* **2008**, *132*, 68–74.
- (10) Park, H. J.; Park, K.-H.; Jeon, J.-K.; Kim, J.; Ryoo, R.; Jeong, K.-E.; Park, S. H.; Park, Y.-K. Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus. *Fuel* **2012**, *97*, 379–384.
- (11) Puértolas, B.; Veses, A.; Callén, M. S.; García, T.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for crude bio-oil valorization to aromatics. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3283–3293.
- (12) Veses, A.; Puértolas, B.; Callén, M. S.; García, T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 189–196.
- (13) Rezaei, P. S.; Shafaghhat, H.; Daud, W. A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Appl. Catal., A* **2014**, *469*, 490–511.
- (14) Iliopoulou, E. F.; Stefanidis, S. D.; Kalogiannis, K. G.; Delimitis, A.; Lappas, A. A.; Triantafyllidis, K. S. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal., B* **2012**, *127*, 281–290.
- (15) Cheng, Y.-T.; Jae, J.; Shi, J.; Fan, W.; Huber, G. W. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1387–1390.
- (16) Li, J.; Yu, Y.; Li, X.; Wang, W.; Yu, G.; Deng, S.; Huang, J.; Wang, B.; Wang, Y. Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. *Appl. Catal., B* **2015**, *172–173*, 154–164.
- (17) Veses, A.; Aznar, M.; Martínez, I.; Martínez, J. D.; López, J. M.; Navarro, M. V.; Callén, M. S.; Murillo, R.; García, T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour. Technol.* **2014**, *162*, 250–258.
- (18) Verboekend, D.; Mitchell, S.; Milina, M.; Groen, J. C.; Pérez-Ramírez, J. Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14193–14203.
- (19) Park, H. J.; Dong, J. L.; Jeon, J. K.; Yoo, K. S.; Yim, J. S.; Sohn, J. M.; Park, Y. K. Conversion of the pyrolytic vapor of radiata pine over zeolites. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13*, 182–189.
- (20) Puértolas, B.; García-Andujar, L.; García, T.; Navarro, M. V.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Bifunctional Cu/H-ZSM-5 zeolite with hierarchical porosity for hydrocarbon abatement under cold-start conditions. *Appl. Catal., B* **2014**, *154–155*, 161–170.
- (21) Puértolas, B.; Navlani-García, M.; García, T.; Navarro, M. V.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D. Optimizing the performance of catalytic traps for hydrocarbon abatement during the cold-start of a gasoline engine. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *279*, 527–536.
- (22) Li, Y.-G.; Xie, W.-H.; Yong, S. The acidity and catalytic behavior of Mg-ZSM-5 prepared via a solid-state reaction. *Appl. Catal., A* **1997**, *150*, 231–242.
- (23) Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* **2008**, *33*, 554–570.
- (24) Liu, C.; Wang, H.; Karim, A. M.; Sun, J.; Wang, Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7594–7623.
- (25) Murata, K.; Liu, Y.; Inaba, M.; Takahara, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *94*, 75–82.
- (26) Rane, A.; Kersbulck, M.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M. Cracking of n-heptane over Brønsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 279–291.
- (27) Lee, A. F.; Bennett, J. A.; Manayil, J. C.; Wilson, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7887–7916.
- (28) Hutchings, G. J.; Johnston, P.; Lee, D. F.; Warwick, A.; Williams, C. D.; Wilkinson, M. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite β . *J. Catal.* **1994**, *147*, 177–185.

Promoting Deoxygenation of Bio-Oil by Metal-Loaded Hierarchical ZSM-5 Zeolites.

*Alberto Veses,[†] Begoña Puértolas,[†] José Manuel López,[†] María Soledad Callén,[†]
Benjamín Solsona,[‡] and Tomás García*,[†]*

[†]Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018 Zaragoza,
Spain.

[‡]Department of Chemical Engineering, Universitat de Valencia, 46100 Burjassot, Spain.

*E-mail: tomas@icb.csic.es;

The supporting information consists of 9 pages, 1 table and 4 figures.

Table S1. Individual compounds quantified by GC/MS for the upgraded bio-oil.

time (min)	Compound Name	Meso- HZ40	Meso- SnHZ40	Meso- CuHZ40	Meso- NiHZ40	Meso- MgHZ40
		Area (%)	Area (%)	Area (%)	Area (%)	Area (%)
7.82	Methoxyacetic acid, pentyl ester	2.1	1.8	1.7	2.0	1.5
7.95	5,9-Dodecadien-2-one,6,10-dimethyl- (E,E)-	1.3	1.2	1.1	1.5	1.6
8.04	Furan,-2-methyl-	0.8	0.7	0.8	0.9	0.9
8.99	1,3-cyclohexadiene	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
9.11	1,4-cyclohexadiene	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
9.44	2-Butenal, (E)-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9.64	Benzene	1.1	0.8	0.6	0.8	0.5
9.67	2-Hydroxyacetaldehyde	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2
9.94	3-Penten-2-one	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
10.99	Furan,2,5-dimethyl-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
11.74	Ethane ,1,2-diethoxy	0.2	0.0	1.1	0.2	1.1
12.36	1,4-cyclohexadiene, 1-methyl-	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
12.66	1-methylcyclohexa-2,4-diene	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
13.00	1,3,5- Heptatriene, (E,E)-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
13.47	Toluene	5.5	5.7	4.2	5.7	3.6
14.53	Cyclopentanone	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
16.31	Pyrazole,1,4-dimethyl	1.2	1.6	1.4	1.4	1.3
16.75	2,4-Hexandien-1-ol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
17.11	(R)-(+)-3-Methylcyclopentanone	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
17.60	Ethylbenzene	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3
17.98	p-xylene	7.3	6.4	5.2	5.7	4.8
19.01	Xylene (isomers mixture)	2.1	2.1	1.5	1.9	1.4
19.55	2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2
19.75	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
20.02	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
20.96	2-cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
21.63	1,3-cyclopentadiene,5,5-dimethyl-2-propyl-	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1

21.82	1,3-cyclopentadiene,5-(1,1-dimethylethyl)-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
22.03	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	1.3	1.2	0.9	1.1	1.0
22.07	2-Furancarboxaldehyde , 5-methyl-	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
22.22	Benzene,1,2,3-trimethyl	0.9	0.8	0.6	0.8	0.8
22.66	Phenol	2.8	2.4	2.4	2.7	2.5
23.02	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
23.56	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	3.1	2.7	2.0	2.4	2.1
23.79	Benzocyclobuten-1(2H)-one	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
24.50	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylindene)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
24.58	o-cymene	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
24.77	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
25.02	D-Limonene	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
25.29	2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.8	0.7	0.8	0.9	0.9
25.45	Indane	0.9	0.7	0.7	0.5	0.6
25.65	Methacrylic anhydride	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
25.87	Phenol, 2-methyl-	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9
26.14	Benzene,1,4-diethyl	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
26.29	2-cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
26.70	p-cresol	3.4	3.2	3.1	3.3	3.3
27.47	Phenol, 2-methoxy- or guaiacol	3.6	3.3	3.7	3.8	3.4
28.29	Phenol,2,6-dimethyl-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
28.50	Benzofuran, 2-methyl-	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6
29.73	Phenol, 2,5-dimethyl-	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8
29.79	Phenol, 2,3-dimethyl-	1.6	1.6	1.3	1.5	1.5
30.20	Napthalene,1,2-dihydro	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
30.43	Phenol, 3-ethyl-	1.4	1.3	1.4	1.4	1.5
30.52	Phenol, 2,5-dimethyl-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
31.01	2-methoxy,5-methylphenol	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2
31.38	Catechol	1.9	2.2	3.3	1.7	3.2
31.48	Creosol	3.4	3.3	3.3	3.7	3.4
31.77	Napthalene	1.4	0.9	0.6	1.2	0.4
32.07	Phenol,2,4,6-trimethyl-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
32.68	Benzofuran,4,7-dimethyl-	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4

33.09	Phenol, 2-ethyl, 5-methyl-	1.5	1.6	1.7	1.6	1.8
33.84	1,2-Benzenediol, 3- methyl-	1.1	1.3	1.5	1.1	1.8
34.60	Phenol, 4-ethyl,2-methoxy-	4.3	4.3	4.2	4.7	4.3
34.84	1,2-Benzenediol, 4- methyl-	1.8	2.2	3.0	1.9	3.0
35.23	1H-Indene-1-one,2,3-dihydro-	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
35.84	1H-Indene-1-ethylidene	1.6	1.3	1.0	1.4	0.7
35.97	2-Methoxy-4-vinylphenol	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7
36.86	Phenol, 4-(2-propenyl)-	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
37.18	1,4-Benzenediol, 2,6-dimethyl-	0.5	0.5	0.7	0.5	0.7
37.36	Eugenol	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
37.70	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	2.5	2.3	2.1	2.4	2.3
38.12	4-ethylcatechol	2.0	2.3	3.2	2.2	2.6
39.01	Vanillin	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4
39.12	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5
40.19	Naphtalene,1,8-dimethyl-	0.6	0.6	0.5	0.6	0.3
40.57	trans-Isoeugenol	1.8	2.3	2.1	2.0	1.9
41.77	Apocynin	0.5	0.7	0.6	0.6	0.5
42.01	Levoglucosan	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
42.24	alpha-Murolene	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
42.68	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-,methyl ester	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
43.00	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1.1	1.4	1.3	1.2	1.1
43.14	2-Naphtalenol	0.5	0.5	0.4	0.4	0.2
44.70	alpha-Amino-3'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
45.00	Naphtalene,1-methyl-7-(1-methylethyl)-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
46.58	Homovanillic acid	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
49.14	2- Propenal, 3-(4-hydroxy-3 methoxyphenyl)-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
53.46	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
54.84	Phenanthrene,1-methyl	0.7	0.6	0.5	0.5	0.5
55.68	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
56.65	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
57.70	Phenanthrene ,4,5-dimethyl-	0.2	0.5	0.6	0.5	0.6

57.99	1,7,7-Trimethyl-3-phenethylidenebicyclo[2.2.1]heptan-2-one	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
58.53	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
59.29	4,4'-Diisopropylbiphenyl	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
60.04	Phenanthrene,2,3,5-trimethyl	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7
60.32	Anthracene,9-buty,1,2,3,4-tetrahydro-	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
60.57	1-[4-(2-p-Tolylvinyl)phenyl]ethanone	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
60.68	Primaric acid	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
61.35	Retene	7.6	7.7	8.3	7.5	9.1
63.33	8-Isopropy-1,3-dimethylphenanthrene	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3
63.42	Homovanilyl alcohol	0.5	0.3	0.9	0.7	0.9
63.58	Methyl dehydroabietate	3.4	4.5	4.7	4.0	5.5
64.68	Methyl abietate	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
66.79	Diisooctyl phthalate	0.2	0.3	0.0	0.2	0.2

Table S1 shows the different compounds identified in the organic liquid fraction by GC/MS.

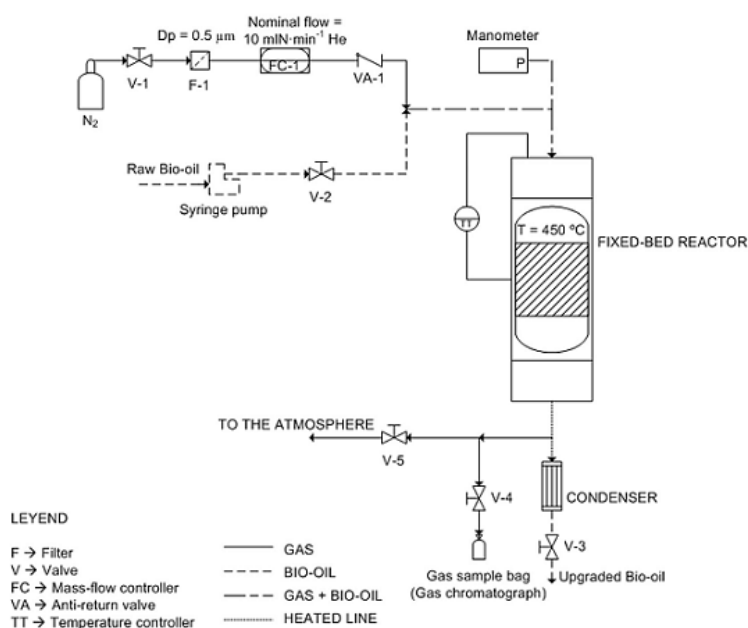


Figure S1. Scheme of the lab-scale experimental setup used for the upgrading of bio-oil.

Description of the experimental setup. The experimental setup consists of two main inlets, one for the carrier gas (7 mL/min N₂) and another one for the raw bio-oil (5 mL/h), which are joined before the reactor. The solid zeolite (0.5 g) was placed in a tubular stainless steel fixed-bed reactor supported by two quartz wool plugs (0.5 g each) and 4 g of quartz beads located above the catalyst bed. The temperature of the catalytic reaction (450 °C) was controlled by a thermocouple located at the top of the catalyst bed. The resulting volatile fraction passes through an ice trap and non-condensable gases are collected for further characterization. The duration of the experiments was divided in two stages: 120 min of feeding the raw bio-oil and inert N₂ gas and 30 min of sweeping with merely N₂.

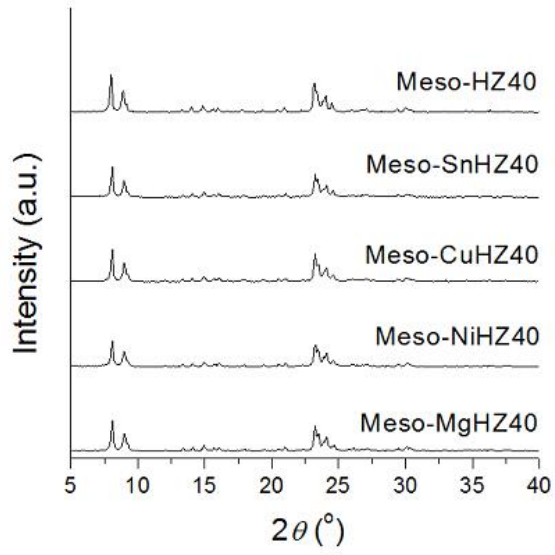


Figure S2. XRD results of the acid and cation-loaded hierarchical zeolites.

XRD patterns only display the sharp reflections corresponding to the MFI structure.

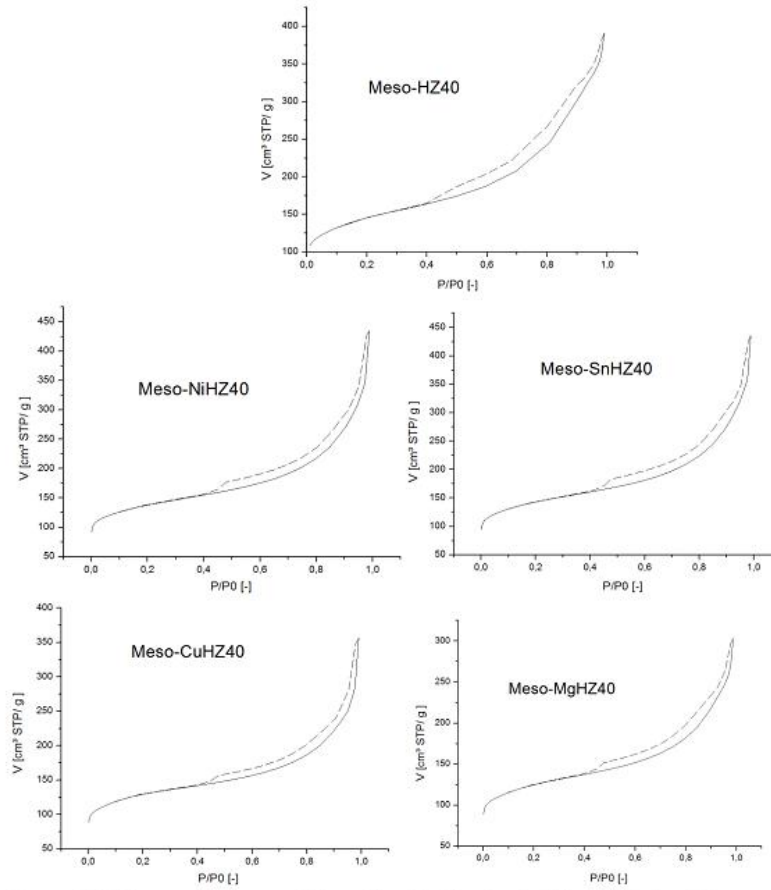


Figure S3. Nitrogen isotherms of the acid and cation-loaded hierarchical zeolites.

All the samples exhibit a type I-V isotherm, characteristic of mesoporous materials

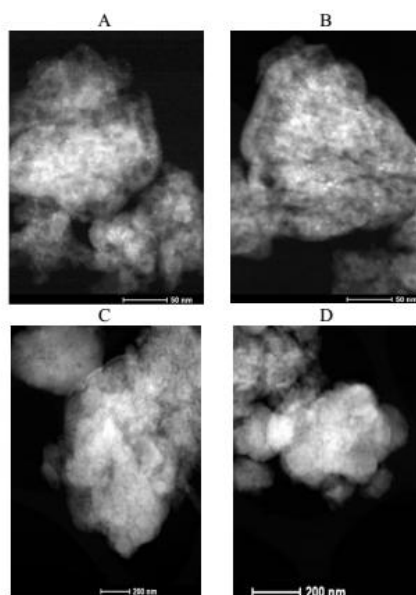


Figure S4. Transmission electron microscopy applied to catalyst. (A) Meso-SnHZ40, (B) Meso-NiHZ40, (C) Meso-CuHZ40 (D) Meso-MgHZ40.

TEM images of the hierarchical zeolites clearly highlight the uniform distribution of intracrystalline mesopores and only indicate the presence of metallic nanoparticles at the external surface in the case of Meso-SnHZ40 and Meso-NiHZ40 catalysts.

ANEXO II: INFORME DE CONTRIBUCIÓN

En este Anexo II se presenta el justificante de la contribución del doctorando en los artículos científicos que conforman la presente Tesis Doctoral.

Justificación de la contribución del doctorando

Los doctores **D. Tomás García Martínez** y **D. Ramón Murillo Villuendas**, directores de la Tesis Doctoral titulada “Producción de biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa de origen lignocelulósico”,

INFORMAN

Que D. Alberto Veses Roda ha participado activamente en los trabajos incluidos en esta memoria tanto en la experimentación llevada a cabo en las diferentes plantas como en el laboratorio, así como en la interpretación de los resultados, todo ello realizado bajo nuestra supervisión.

Y para que conste, se adjunta el presente documento

En Zaragoza a 13 de Septiembre de 2016

Fdo: Dr. Tomás García Martínez

Fdo: Dr. Ramón Murillo Villuendas