

## Proyecto Fin de Carrera

### Aplicaciones de zeolitas en el procesado termoquímico de biomasa

Autor/es

Isabel Del Olmo Hernández

Director/es y/o ponente

Lucía García Nieto  
Beatriz Zornoza Encabo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2015

**PROPUESTA y ACEPTACIÓN DEL  
PROYECTO FIN DE CARRERA DE INGENIERÍA TÉCNICA**

**DATOS PERSONALES**

APELLIDOS, Nombre

DEL OLMO HERNANDEZ, ISABEL

Nº DNI 25194489 Dirección C/ SAN ANTONIO Mª CLARET 13-15 2º E

C.P. 50005 Localidad ZARAGOZA

Provincia ZARAGOZA Teléfono 678380994 NIA: 512968

Firma:

**DATOS DEL PROYECTO FIN DE CARRERA**

INGENIERIA TECNICA INDUSTRIAL, Especialidad QUIMICA

TITULO APLICACIONES DE ZEOLITAS EN EL PROCESADO  
TERMOCINMILLO DE BIONASA

PROYECTO TIPO A ☐ TIPO B ☒

DIRECTOR LUCIA GARCIA NIETO y BEATRIZ ZORNOSA ENXABO

**VERIFICACIÓN EN SECRETARÍA**

El alumno reúne los requisitos académicos (1) para la adjudicación de Proyecto Fin de Carrera

SELLO DEL CENTRO

EL FUNCIONARIO DE SECRETARIA

Fdo.: \_\_\_\_\_

SE ACEPTA LA PROPUESTA DEL PROYECTO (2)

En Zaragoza, a 4 de SEPTIEMBRE de 2015

Fdo: LUCIA GARCIA

BEATRIZ ZORNOSA

DIRECTOR DEL PFC

SE ACEPTA EL DEPÓSITO DEL PROYECTO

En Zaragoza, a 4 de SEPTIEMBRE de 2015

Fdo: LUCIA GARCIA

BEATRIZ ZORNOSA

DIRECTOR DEL PFC

(1) Requisitos académicos: tener pendientes un máximo de 24 créditos o dos asignaturas para finalizar la titulación.

(2) Para que la propuesta sea aceptada por el Director, es imprescindible que este impreso esté sellado por la Secretaría de la EINA una vez comprobados los requisitos académicos.

# **INDICE**

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVO DEL PROYECTO Y ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA .....	5
3. BIOMASA.....	6
3.1 DEFINICIÓN.....	6
3.2. CARÁCTERÍSTICAS.....	6
3.3 Tipos .....	8
3.4 USOS Y APLICACIONES .....	16
3.5 VENTAJAS E INCONVENIENTES.....	20
4. PROCESOS TERMOQUÍMICOS .....	22
4.1. DEFINICIÓN Y TIPO DE PROCESOS TERMOQUÍMICOS .....	22
4.2. PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN .....	25
4.2.1 PIRÓLISIS .....	27
4.2.2. GASIFICACIÓN .....	32
5. ZEOLITAS .....	35
5.1 DEFICINIÓN.....	35
5.2 CARÁCTERÍSTICAS.....	36
5.3 ZEOLITAS EN LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA EN COMBUSTIBLES LÍQUIDOS Y PRODUCTOS QUÍMICOS .....	38
6. USOS DE ZEOLITAS EN PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE BIOMASA.....	43
6.1. PIRÓLISIS CATALÍTICA .....	43
6.2 GASIFICACIÓN.....	50
7. CONCLUSIONES.....	66
8. REFERENCIAS .....	68
ANEXOS .....	72

ANEXO 1: Protocolo de Kioto .....	76
ANEXO 2: Situación energética en España y papel de la biomasa como fuente de energía renovable	81
ANEXO 3: Biorrefinerías .....	81
ANEXO 4: Concepto amplio de biomasa.....	84

## **ÍNDICE DE TABLAS:**

<b>Tabla 1.</b> Poder calorífico inferior de diversos productos (P.C.I. (kJ/kg)) con humedad (h%) .....	8
<b>Tabla 2.</b> Usos de los productos principales obtenidos en diferentes procesos de conversión de los distintos tipos de biomasa.....	17
<b>Tabla 3.</b> Modos de pirólisis según Bridgwater .....	30
<b>Tabla 4.</b> Clasificación de los alquitranes en función de las temperaturas de reacción en la gasificación .....	34
<b>Tabla 5.</b> Rendimiento a los productos (% en peso) de la pirólisis de astillas de pino sobre zeolitas a 450 °C .....	44
<b>Tabla 6.</b> Propiedades de los catalizadores .....	53
<b>Tabla 7.</b> Cantidad de coque depositada en catalizadores a 650 y 750 ° C .....	60

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Usos y aplicaciones de la biomasa.....	16
<b>Figura 2.</b> Aplicaciones térmicas de la biomasa: Esquema de la red térmica de calefacción.....	18
<b>Figura 3.</b> Planta de generación eléctrica en Miajadas. (Cáceres). Foto: ACCIONA.....	19
<b>Figura 4.</b> Producción eléctrica y de calor a partir de biomasa.....	19
<b>Figura 5.</b> Tipos de procesos termoquímicos de conversión de la biomasa.....	22
<b>Figura 6.</b> Gasificación y pirólisis de la biomasa.....	26
<b>Figura 7.</b> Regímenes de gasificación y pirólisis.....	26
<b>Figura 8.</b> Pirólisis de carbohidratos.....	28
<b>Figura 9.</b> Productos de pirólisis.....	29
<b>Figura 10.</b> Tipos de pirólisis y productos obtenidos del proceso de conversión de la biomasa vía pirólisis.....	30
<b>Figura 11.</b> Gasificación de la biomasa para producir combustibles.....	33
<b>Figura 12.</b> Planta piloto de pirólisis catalítica de la madera de Kior (USA).....	41
<b>Figura 13.</b> Red estructural de la zeolita ZSM-5.....	42
<b>Figura 14.</b> Conversión del naftaleno con zeolitas ( $T = 750^{\circ}\text{C}$ ; $S/C = 5.0$ ; $GHSV = 12\,800\text{ h}^{-1}$ ; carga naftaleno = $12\text{ g/Nm}^3$ ).....	56
<b>Figura 15.</b> Variación de la conversión del naftaleno con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	57
<b>Figura 16</b> Muestras del catalizador obtenidas tras la reacción para ZY-80, ZY-30, y ZY-5.2.....	58

<b>Figura 17.</b> Variación de la conversión del naftaleno con zeolitas y Ni/zeolitas.....	59
<b>Figura 18.</b> Variación de la composición del gas de salida con las distintas zeolitas.....	61
<b>Figura 19.</b> Efecto de la temperatura sobre la conversión del naftaleno.....	62
<b>Figura 20.</b> Efecto de la temperatura en la composición del gas (catalizador, 7.5% Ni/ZY-80; S/C, 5.0; GHSV, 12800 h <sup>-1</sup> ; carga de naftaleno, 12 g/Nm <sup>3</sup> ).....	64
<b>Figura 21.</b> Conversión del naftaleno con el tiempo. Actividad catalítica a largo plazo (T, 750 °C; S/C, 5; carga de naftaleno, 12 g/m <sup>3</sup> ; GHSV, 12 800 h <sup>-1</sup> ).....	65
<b>Figura A.1.</b> Dependencia energética en España.....	76
<b>Figura A.2.</b> Mix eléctrico en España en el año 2012.....	78
<b>Figura A.3.</b> Ciclo de la biomasa.....	79
<b>Figura A.4.</b> Producción de energía primaria a partir de biomasa en la UE. 2010.....	79

## **1. INTRODUCCIÓN**

La utilización de combustibles fósiles para la obtención de energía y materias primas, ha permitido un enorme avance industrial en los últimos tiempos. La explotación del petróleo a partir del siglo XIX permitió la obtención de una fuente de combustible asequible, junto con materias primas útiles para gran cantidad de sectores industriales, incluido el químico, textil, automoción, construcción, envasado, etc.

Como dato estadístico, cabe destacar que la energía primaria utilizada en España, según la Asociación de Empresas de Energías Renovables (2012), procede en un 75,3 % de estos combustibles fósiles (petróleo 42,2%; gas natural 22,1% y carbón 11%) [1]. Sin embargo, se están produciendo algunas señales que amenazan este modelo económico basado en la petroquímica, ya que la energía de origen fósil además de ser altamente contaminante, es agotable en una escala de tiempo que podría considerarse corta.

Este uso masivo de combustibles fósiles dificulta el cumplimiento de los compromisos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero asumidos por España en el marco del protocolo de Kioto, como puede detallarse en el anexo 1 [2].

Debido al interés político y social por la reducción de las emisiones de gases procedentes de combustibles fósiles, además del aumento de la demanda desde las economías emergentes y la incertidumbre en el precio y suministro, entre otros, el desarrollo de una industria química menos dependiente de los recursos fósiles es uno de los retos más importantes de la sociedad científica actual, surgiendo por lo tanto la necesidad de reducir la dependencia de las materias primas petroquímicas, mediante el desarrollo de nuevas energías alternativas y nuevas materias primas renovables, que permitan reducir estas emisiones de gases con efecto invernadero.

En este contexto, los países industrializados han comenzado nuevamente a considerar la biomasa como una materia prima idónea para la producción de energía y productos químicos, dado su carácter renovable y su amplia distribución, como se demuestra en el anexo 2 [1, 3].

Uno de los objetivos establecidos por la Unión Europea es que todos los miembros de ésta, deben sustituir el 10% de sus combustibles por biocombustibles para



el año 2020, lo que implica realizar un programa de investigaciones importantes con el fin de alcanzar este objetivo [1].

A partir de la biomasa se pueden producir los biocombustibles, medioambientalmente mucho mejores que los combustibles fósiles, ya que durante la utilización de estos biocombustibles, el CO<sub>2</sub> generado se consume durante la fotosíntesis para el crecimiento vegetal y, por tanto, no contribuye al incremento neto de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

Asociado a este nuevo replanteamiento, nace el concepto de biorrefinería (ver anexo 3 [4]), de manera análoga al de concepto de refinería, entendida como la industria de refino para la producción de energía, combustibles, materiales y productos químicos a partir de biomasa. Por lo tanto, se puede definir el concepto de biorrefinerías como las instalaciones en las que se aprovecharán todos los subproductos y fracciones de la biomasa, para producir gran variedad de productos. Este concepto lleva implícito el respeto por el medio ambiente, reemplazando en la medida de lo posible, la utilización de materias primas y combustibles fósiles, por la biomasa y sus subproductos para su propio abastecimiento, minimizando la generación de efluentes.

Partiendo de que en estas biorrefinerías se parte de la biomasa como materia prima, hay que tener en cuenta que la heterogeneidad es la característica fundamental de la biomasa. Esta característica de heterogeneidad hace imposible abordar la producción, a partir de biomasa, de estos biocombustibles y de energía, desde una única perspectiva, ya que para su utilización energética existen tantas combinaciones como tipos de biomasa y procesos de conversión. Debido a esto, hay que tener en cuenta que en una biorrefinería podrían aplicarse diversos procesos de transformación y que los productos resultantes de un proceso constituyan la materia prima para otro. En cualquier proceso de producción de energía y productos de valor añadido a partir de biomasa, deben considerarse las fases previas a su transformación, entre las que se incluyen la recolección, el transporte y el almacenaje. En la mayoría de los casos, es necesaria una etapa de transformación física o mecánica para reducir mediante molienda la granulometría de la biomasa y facilitar su homogeneización. Algunos productos, incluidos determinados biocombustibles, pueden obtenerse directamente de la biomasa mediante un proceso de extracción. Una vez extraídas las sustancias de interés, la biomasa normalmente se somete a transformaciones posteriores mediante diferentes

procedimientos que, en términos generales, se agrupan en procesos termoquímicos y biológicos [4], aunque existen también otros procesos.

- Los *procesos de transformación termoquímicos* consisten en la descomposición de la biomasa mediante la acción de elevadas temperaturas en condiciones variables de oxidación. Los procesos termoquímicos pueden dividirse en tres categorías: combustión, cuando el calentamiento de la biomasa se produce en exceso de aire; gasificación, cuando la biomasa se calienta con cantidades limitadas de comburente (aire, oxígeno, vapor de agua y/o oxígeno, hidrógeno) y pirólisis, en los que el calentamiento de la biomasa tiene lugar en ausencia de aire, es decir en atmósfera inerte.

- Los *procesos de transformación biológicos* son aquellos mediados por microorganismos, bien presentes en la propia biomasa, o bien añadidos externamente durante el proceso. Aunque ha sido el proceso de fermentación alcohólica, para la obtención de etanol-combustible, el que ha originado el concepto de biorrefinería, mediante fermentación de la biomasa pueden generarse gran diversidad de compuestos bioderivados (butanol, ácido láctico, ácido acético, glicerina, etc.). También se incluyen dentro de los procesos de transformación biológica la digestión anaerobia para la obtención de metano (biogás), la transesterificación mediada por microorganismos para la producción de microdiésel y la producción biológica de hidrógeno.

Por otro lado, y en lo que se refiere a sostenibilidad y medioambiente, uno de los principales objetivos es conseguir el mejor aprovechamiento de los recursos naturales con el mínimo coste de energía y la mínima (y si es posible nula) formación de subproductos. Si se tiene en cuenta que la mayor parte de los productos que consumimos se obtiene a través de transformaciones químicas, resulta evidente que el diseño de materiales que permitan mayores niveles de conversión, con una máxima selectividad al producto deseado, será clave para conseguir los objetivos apuntados.

Afortunadamente, en la actualidad se están haciendo ingentes esfuerzos en investigación de nuevos procesos catalíticos para la síntesis de productos basados en recursos renovables. Así es como la aplicación de la catálisis heterogénea en la transformación de los productos derivados de la biomasa cumple un papel importante en

el reemplazo de metodologías convencionales de síntesis que emplean materias primas no renovables, que generan subproductos y que además no son ambientalmente amigables.

Es en este campo donde entra en juego el papel de las zeolitas, sólidos cristalinos y microporosos con un sistema regular y definido de poros capaces de actuar como tamices moleculares. Su facultad más interesante es la posibilidad de controlar, en cierta medida, sus dimensiones de poro y la composición química de sus paredes, permitiendo este hecho extender las aplicaciones de las zeolitas, y de los materiales del tipo zeolita, a cualquier campo en el que la interacción huésped-anfitrión defina el comportamiento final del sistema, como por ejemplo en catálisis, separación y almacenamiento de las moléculas presentes en mezclas o en sensores químicos [5].

## **2. OBJETIVO DEL PROYECTO Y ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA**

El objetivo general de este proyecto consiste en analizar, mediante la revisión de artículos de investigación, la aplicación de zeolitas en los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa. En él se pretende demostrar las ventajas que conlleva el uso de las zeolitas en los procesos de conversión de la biomasa y contribuir, de esta forma, al reto medioambiental de la utilización de la biomasa en lugar de combustibles fósiles.

La estructura del proyecto se organiza como se muestra a continuación:

El capítulo tercero se dedica de forma general a la biomasa, con el énfasis de comprender su heterogeneidad, además de sus aplicaciones.

En el capítulo cuarto se explican los procesos de conversión termoquímicos de la biomasa. Entre ellos, el presente proyecto se ha centrado en los procesos termoquímicos de transformación de la biomasa mediante pirólisis y gasificación.

El capítulo quinto se dedica a las zeolitas, su definición y sus características, así como papel que desarrollan en la transformación de la biomasa.

En el capítulo sexto se hace referencia a los distintos usos de zeolitas en pirólisis y gasificación de biomasa. Cabe destacar que, como el objetivo principal del presente proyecto es el análisis de la utilización de zeolitas en estos procesos para su mejora global en el rendimiento y disminución de residuos, también entran en estudio otros procesos que utilizan zeolitas para tales fines, pero que no están estrictamente relacionados con la pirólisis y gasificación directa de la biomasa. Un caso que presenta una mejora del rendimiento del proceso global, es, por ejemplo, el de la eliminación de alquitranes, identificado de importancia relevante en el proceso de gasificación.

En el capítulo séptimo se analizan las aplicaciones de las zeolitas y se extraen las conclusiones pertinentes que permiten lograr el objetivo propuesto.

Por último, el capítulo octavo detalla la bibliografía consultada para la realización del proyecto.

### **3. BIOMASA**

#### **3.1 Definición**

La biomasa abarca un concepto tan amplio que hasta su definición ha sido sometida a discusión y debate en los últimos años, como se muestra en el anexo 4 [6-12]. De entre todas las definiciones que se pueden encontrar en dicho anexo, se puede sintetizar nuestra propia definición de biomasa como toda aquella materia orgánica, tanto por su origen como por su naturaleza y composición que ha tenido su origen inmediato a través de un proceso biológico y que puede emplearse para obtener energía.

Por lo tanto, cuando se habla de biomasa se hace referencia a toda la masa de materia orgánica, no fósil, de origen biológico. Desde el punto de vista energético, se considera dentro de esta clasificación a los árboles y cultivos de alimentos y forrajes, que constituyen lo que se denomina biomasa primaria, y los residuos agrícolas, forestales, animales, industriales y urbanos, que constituyen la biomasa secundaria.

De todas las denominadas fuentes nuevas y renovables de energía, la biomasa es la que se emplea en una cantidad suficientemente importante como para que figure en la ecuación económica a nivel mundial y fundamentalmente en la de los países en desarrollo. Su empleo se puede incrementar sin afectar su función de fuente de fijación de CO<sub>2</sub> a través de la fotosíntesis, tan importante ante los problemas que se plantean por el incremento de dicho gas por quemado de combustibles fósiles. Es importante que no se repitan experiencias desafortunadas realizadas en el pasado. La explotación intensiva de la biomasa, especialmente los bosques, fueron realizadas en forma "minera" y no sostenible en el tiempo, únicamente para exportar y no para satisfacer necesidades locales, teniendo dichas explotaciones las características de enclaves aislados del resto del sistema socio-económico del país. Por lo tanto, un uso racional de la biomasa como fuente de energía, tanto en los aspectos de su producción como de su consumo, va a permitir que ésta siga siendo un combustible ideal para satisfacer los requerimientos de numerosos países por décadas [13].

#### **3.2 Características**

Algunos parámetros propios que definen la biomasa y que se deben tener en cuenta para comprobar que su utilización tenga un rendimiento aceptable son [2]:

- **Humedad.** Tras el secado de la biomasa, la humedad puede ser muy variable, desde el 5% hasta el 70%. Esta característica afecta muy directamente a su poder calorífico, rendimiento y por tanto a la rentabilidad del recurso. El serrín y la paja tienen una humedad en torno al 5-15%, mientras que en los residuos forestales puede oscilar entre el 60-80%.

- **Granulometría.** Existe gran variabilidad de formas, tamaños y densidades en la biomasa, según se trate de polvo, hojas, trozos de madera, etc. Esta característica está ligada a la tecnología necesaria para su aprovechamiento, teniendo en cuenta que a menor granulometría, mayor es el consumo de energía, ya que la trituración y molienda para la reducción granulométrica de la biomasa ( $< 2$  cm), son operaciones caras.

- **Densidad.** La densidad es muy variable y tiene una repercusión muy directa con los costes de transporte. Además, la densificación posterior para su comercialización precisa de una costosa operación. Sin trituración previa a su transporte, la densidad de la biomasa se encuentra en torno a  $0,35 \text{ kg/m}^3$ , lo que conlleva elevados costes en su transporte.

- **Composición química.** La biomasa genera volátiles como HC,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , CO y cenizas, vinculados a la propia naturaleza de la biomasa. Además, debido al carácter tan heterogéneo de la biomasa, su composición se centra en materiales biológicos, a base de carbono, que incluyen compuestos orgánicos tales como celulosa, almidón, hemicelulosa y lignina con proporciones adecuadas de carbono, oxígeno e hidrógeno. Los compuestos que contienen nitrógeno y metales tales como porfirinas y clorofila también se encuentran en la biomasa.

- **Análisis energético.** El poder calorífico de la materia a emplear, así como su temperatura de combustión, son aspectos fundamentales para la valorización del recurso. El potencial energético de la biomasa, como el de cualquier otro combustible, se mide en función del primero, el poder calorífico del recurso, o bien, en función del poder calorífico del producto energético resultante de su tratamiento. A modo de ejemplo, la tabla 1 recoge el poder calorífico inferior (PCI) de algunos de los recursos de biomasa más habituales, para distintos contenidos de humedad.

**Tabla 1:** Poder calorífico inferior de diversos productos (PCI (kJ/kg)) con humedad (h%).

PRODUCTO	h%	P.C.I.	h%	P.C.I.	h%	P.C.I.
Leñas y ramas forestales	0	19.353	20	15.006	40	10.659
Serrines y virutas	0	19.069	15	15.842	35	11.537
Orujillo de oliva	0	18.839	15	15.800	35	11.746
Cáscara de almendra	0	18.559	10	16.469	15	15.424
Cortezas coníferas	0	19.437	20	15.257	40	11.077
Cortezas frondosas	0	18.225	20	14.087	40	9.948
Poda de frutales	0	17.890	20	13.836	40	9.781
Paja de cereales	0	17.138	10	15.173	20	13.209
Vid (Sarmientos)	0	17.765	20	13.710	40	9.656
Vid (Ramilla de uva)	0	17.263	25	12.331	50	7.399
Vid (Orujo de uva)	0	18.894	25	13.543	50	8.193

Hablando en términos medios, el PCI de la biomasa permite obtener aproximadamente 15000 kJ/kg (equivalente a poco más de 3500 kcal/kg y a 4 kWh/kg), el PCI del gasóleo es de 42000 kJ/kg y el de la gasolina es de aproximadamente 44000 kJ/kg. Es decir, por cada tres kilogramos que no se aprovechan de biomasa, se desperdicia el equivalente a un kilogramo de gasolina. En la actualidad esto ocurre muy a menudo, la biomasa se elimina sin aprovechamiento por las molestias que produce y los obstáculos que ocasiona en las labores en las que se genera [3].

### **3.3 Tipos**

Por su amplia definición, la biomasa para energía se obtiene de los restos de aprovechamientos forestales, de las industrias de la primera y segunda transformación de la madera, de los productos agrícolas y forestales (residuos y productos de la agricultura y la silvicultura, son los recursos más comunes utilizados como biomasa para la generación de energía), de los residuos de explotaciones ganaderas, de la materia orgánica de las aguas residuales y los lodos de depuradora, así como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), y otros residuos derivados de las industrias, de cultivos implantados y explotados con el único objeto de la obtención de biomasa, los denominados cultivos energéticos, y, en general, de cualquier producto de origen orgánico susceptible de aprovechamiento energético [3, 4]. Por lo tanto, no existe una única clasificación de la biomasa, originando muchas y variadas clasificaciones

siguiendo diversos criterios: composición, estado de agregación, origen, contenido en humedad, etc.

De entre toda la bibliografía revisada, cabe destacar las siguientes clasificaciones de la biomasa [2]:

#### Clasificación según la composición

- **Biomasa azucarada.** biomasa con gran contenido en azúcares solubles (caña de azúcar, remolacha...)
- **Biomasa amilácea.** biomasa con alto contenido en almidón
- **Biomasa oleaginosa.** biomasa con alto contenido en triglicéridos
- **Biomasa lignocelulósica.** biomasa formada por celulosa, hemicelulosa y lignina (madera)

#### Clasificación según el estado de agregación

Según el proceso empleado de preparación de la biomasa (trituración, empaçado, compresión, fermentación alcohólica, pirólisis, gasificación y digestión anaerobia), se obtiene la clasificación de la biomasa según el estado de agregación. El estado de agregación determina las posibilidades de utilización de la biomasa en distintos sistemas de conversión energética, como plantas de combustión o motores.

- **Biomasa sólida** (trituración, empaçado, compresión). Es el grupo más amplio y el componente principal es la madera. Obtenida a partir de tratamientos forestales y residuos de la industria maderera, también de subproductos agrícolas como la paja, o residuos de procesos agroindustriales como el orujillo o el hueso de aceituna.

- **Biomasa líquida** (compresión, fermentación alcohólica, pirólisis). Los biocombustibles líquidos como el etanol obtenido mediante fermentación alcohólica, el metanol de biomasa lignocelulósica como la madera, o el más conocido, el biodiésel, obtenido a partir de aceites vegetales como el de girasol o el de colza, o incluso aceites vegetales usados, son empleados para el transporte y maquinaria que emplea



combustibles líquidos. No sólo son neutros respecto a las emisiones de CO<sub>2</sub>, sino que son mucho menos contaminantes que los combustibles líquidos derivados del petróleo.

- **Biomasa gaseosa** (gasificación, digestión anaerobia). Se origina como resultado de un proceso natural o artificial a partir de la biomasa natural, bien a través de un proceso microbiológico como la fermentación anaerobia para la obtención de metano, bien a través de un proceso termoquímico como la gasificación. En el proceso microbiológico no es necesario el aporte de oxígeno, son las bacterias anaerobias las que transforman el carbono en metano (CH<sub>4</sub>) y CO<sub>2</sub>. En la gasificación, la biomasa se somete a un aporte de oxígeno menor al estequiométrico, donde el carbono se transforma en un gas combustible formado por CO, H<sub>2</sub> y algo de CH<sub>4</sub>.

#### Clasificación según su origen

Como una primera clasificación de los distintos tipos de biomasa según su origen, se puede citar una clasificación en rasgos generales, desde el punto de vista energético, donde encontramos:

- **biomasa primaria**, constituida por los árboles y cultivos de alimentos y forrajes
- **biomasa secundaria**, constituida por los residuos agrícolas, forestales, animales, industriales y urbanos.

Especificando un poco más, la biomasa se puede clasificar atendiendo a su origen en [2 - 4, 14]:

- **Biomasa natural.** Es aquella que se genera en los bosques y ecosistemas naturales y, por lo tanto, se produce de forma espontánea por la naturaleza sin intervención humana. Un ejemplo de este tipo de biomasa es la biomasa que se genera por las podas naturales de los árboles. La utilización de estos recursos requiere de su adquisición y transporte hasta la planta de tratamiento, por lo que se hace imprescindible un estudio exhaustivo que garantice la viabilidad económica.

- **Biomasa antropogénica.** Biomasa que se obtiene por la intervención del hombre.

- **Biomasa residual.** La biomasa de origen residual es la que se genera en las actividades de producción y transformación en los sectores agrícola, forestal e industrial, así como la fracción orgánica de los residuos urbanos y aguas residuales urbanas. Estos materiales son considerados residuos puesto que carecen de valor económico en el contexto en el que se generan, ya sea en las actividades desarrolladas dentro del sector primario (residuos agrícolas, ganaderos y forestales), secundario (residuos que se generan en las industrias transformadoras de las materias primas primarias) o terciario (residuos producidos por el consumo humano, como la fracción orgánica de los residuos urbanos, aguas residuales y aceites de fritura). Por lo tanto, dentro de la biomasa residual podemos diferenciar la biomasa residual seca y húmeda. La biomasa residual seca consta de restos que se generan en actividades agrícolas, forestales, ganaderas, en la industria maderera y agroalimentaria, entre otras (podas o cortas de árboles, serrín, cáscara de almendra, orujillo, etc.). Se incluyen en este grupo los residuos generados en las actividades agrícolas y forestales, y en los procesos de transformación de la madera y las industrias agroalimentarias. El orujillo, las podas de frutales, del olivo, el serrín, etc., son algunos ejemplos de este tipo de biomasa. Por su parte, la biomasa residual húmeda es la debida a los llamados vertidos biodegradables, es decir, aguas residuales urbanas e industriales y residuos ganaderos (principalmente purines). En este grupo se integran los vertidos biodegradables, es decir, las aguas residuales urbanas e industriales, residuos ganaderos, etc. Adicionalmente, esta biomasa residual se puede clasificar en [15]:

- La biomasa forestal residual, constituida por los residuos que se generan por la explotación de los bosques (residuos procedentes del corte y elaboración de la madera, como ramas, hojas, tocones y raíces, corteza, serrín y virutas), residuos que se generan a partir de los trabajos de mantenimiento y tratamientos silvícolas como la creación de clareos para cortafuegos, limpieza de montes, cortas, jardinería, etc., los residuos forestales industriales procedentes de las industrias papeleras y de pasta de papel, y los cultivos energéticos leñosos como chopos.
- Los residuos agrícolas comprenden todas las fracciones de la planta que no son destinadas al consumo. Destacan los residuos procedentes de cultivos leñosos (olivos, frutales, viñedos) que son los que corresponden a los restos de

poda, levantamiento de cultivos (plantas viejas, enfermas, tocones, etc.) y cultivos agrícolas (paja de cereales, sarmientos, etc.) y los residuos procedentes de cultivos herbáceos (cereales, cultivos hortícolas, cultivos industriales) como por ejemplo la paja de cereal y el bagazo de maíz, colza, remolacha, sorgo, etc.

➤ Residuos ganaderos, fundamentalmente el estiércol y los purines, así como los residuos MER (material específico de riesgo). Tradicionalmente se empleaban como abono, aunque en la actualidad han sido reemplazados por los fertilizantes químicos. Dadas las características de humedad y contenido en nutrientes de esta biomasa, el potencial energético de estos recursos puede aprovecharse mediante tecnología de digestión anaerobia para la obtención de biogás.

➤ Residuos industriales procedentes de la industria agroalimentaria, son aquellos residuos de naturaleza orgánica producidos en las industrias de elaboración, transformación, preparación, conservación y envasado de los alimentos de consumo humano y animal. Las materias primas de partida pueden ser de origen animal o vegetal. Constituyen ejemplos de estos residuos los generados en la industria azucarera (melazas, bagazos), industria del café (marros, cascarilla), elaboración de cerveza y malta (bagazo, grano residual), de vino (semillas de uva, raspones, orujillos, lías, vinazas), fabricación de alcoholes (granillas, hollejo, orujillo, vinazas), molienda húmeda del maíz (líquido de maceración “*corn steep liquor*”), preparación del arroz (cascarilla), aceiteras (orujo, alpechín, alperujo), conserveras (residuos frescos de vegetales y frutas, huesos, semillas, pieles), queserías (lactosuero), elaboración de frutos secos (cáscaras y pieles), elaboración de zumos, etc. Los subproductos generados en estas industrias pueden tener aplicación agrícola directa, o bien se utilizan en alimentación animal, en producción de “compost” o de alcohol. Existe un elevado interés en el empleo de estas materias primas para la producción de etanol y productos de valor añadido. También forman parte de los residuos industriales los residuos de la industria de la transformación de la madera (cortezas, serrines, virutas, polvo lijado, etc.), los residuos de la industria del papel y los residuos de otras industrias como la de la construcción, textil, etc.

➤ Los residuos urbanos son aquellos originados a consecuencia de la actividad humana. En contraposición a otros tipos de biomasa residual, presentan un carácter localizado, se generan de forma no estacional y su utilización no compite con otros sectores. Normalmente su eliminación implica problemas sanitarios, de conservación del medio ambiente y una ocupación innecesaria del espacio. Dentro de los residuos urbanos se encuentra la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (RSU), los lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) y los aceites de origen vegetal usados. Ejemplos de esto son los aceites de fritura usados, que constituyen posibles materias primas baratas y asequibles para la producción de biodiesel. La fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, se emplea para producción de “compost” y generación de biogás. La depuración de las aguas residuales, procedentes de la actividad humana, genera unos lodos que pueden aprovecharse energéticamente mediante digestión anaerobia para la producción de biogás.

- **Cultivos energéticos.** Son especies vegetales que se cultivan específicamente para la producción de energía. En ocasiones las especies empleadas coinciden con las tradicionalmente destinadas a la producción forestal y agrícola pero, en general, se producen en condiciones de cultivo muy distintas. Los cultivos energéticos tienen como características principales una gran productividad, robustez, resistencia a factores ambientales adversos (sequía, enfermedades, adaptación a terrenos marginales) y capacidad de rebrote. Existe la posibilidad de modificar genéticamente los cultivos para mejorar la productividad e incrementar su interés comercial. A pesar de la controversia existente en torno al empleo de organismos modificados genéticamente (OMG), su aplicación en cultivos energéticos implicaría un marco legislativo menos restrictivo que el que existe actualmente en el caso de cultivos de uso alimentario. Se estima que de los 114,3 millones de hectáreas agrobiotecnológicas cultivadas en el mundo en 2007, alrededor del 9% se destinaron a la producción de biocombustibles. El 90% se encuentra en Estados Unidos (mayoritariamente maíz transgénico). A distancia le siguen Brasil y Canadá en los que se producen respectivamente soja y canola para la producción de biodiésel. Según su aprovechamiento final, los cultivos pueden clasificarse en alcoholígenos, oleaginosos, plantas productoras de terpenos y caucho, y lignocelulósicos. También se han incluido en esta sección las hierbas y pastos, y los cultivos acuáticos de algas.

➤ Cultivos alcoholígenos. Son aquellos cultivos destinados a la producción de bioetanol a partir de procesos de fermentación de azúcares. Dentro de este conjunto se incluyen los cultivos de biomasa azucarada, constituida por un elevado contenido en azúcares solubles, en forma de monosacáridos (glucosa, fructosa) en pulpa de frutas o disacáridos como la sacarosa presente en la remolacha (*Beta vulgaris* L.), el sorgo dulce (*Sorghum bicolor* L.) y la caña de azúcar (*Saccharum* sp.), y los cultivos de biomasa amilácea, en cuya composición predominan los polisacáridos de reserva como el almidón (polímero de glucosa) o inulina (polímero de glucosa y fructosa). Los granos de cereal y de tubérculos de patata constituyen una abundante fuente de almidón. La inulina está presente en tubérculos de patata (*Helianthus tuberosus* L.) y rizomas de achicoria (*Cichorium* sp.) y dalia (*Dhalia* sp.).

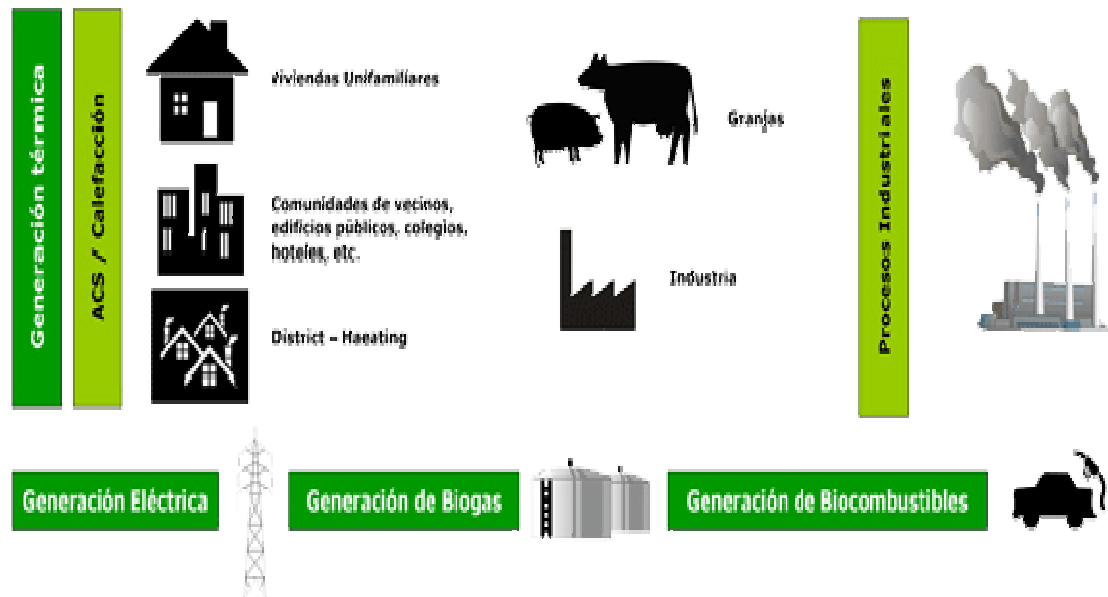
➤ Cultivos oleaginosos. Son aquellos cuyas semillas contienen aceites vegetales que pueden emplearse como combustible en motores. Son ejemplos de este tipo de biomasa la colza (*Brassica napus* L.), el girasol (*Helianthus agnus* L.), el alazor (*Carthamus tinctorius*) y la soja (*Glycine max*). Otros cultivos no convencionales productores de semillas oleaginosas son la colza etíope (*Brassica carinata*), de elevada resistencia a la sequía y las plagas, el cardo (*Cynara cardunculus*), especie mediterránea con gran capacidad de producción de biomasa, y la especie *Jatropha curcas*, de origen tropical, con capacidad de desarrollarse en suelos arenosos de escasa fertilidad y en zonas con escasas precipitaciones.

➤ Plantas productoras de terpenos y caucho. Algunas plantas como las coníferas, transforman los hidratos de carbono en lípidos distintos de los glicéridos, como los terpenos (lípidos insaponificables presentes principalmente en los aceites volátiles y las resinas vegetales). Pueden ser utilizados directamente como carburantes, o bien emplearse como producto químico base en la industria química. El caucho natural (cis-1,4-polisopreno), se sintetiza a partir del látex generado por algunas plantas de la familia *Euphorbiaceae*. Son representantes de esta familia el árbol del caucho (*Hevea brasiliensis*) y la tabaiba o planta de la tusa (*Euphorbia lathiris*). El látex de estos vegetales presenta propiedades similares a las del petróleo.

- Cultivos lignocelulósicos. Son aquellos cuyos componentes mayoritarios son polisacáridos de elevado peso molecular, la celulosa y hemicelulosa, y una macromolécula fenólica, la lignina. Se emplean en la producción de biocombustibles sólidos con fines térmicos y/o eléctricos y para la producción de los denominados biocombustibles de segunda generación. Los cultivos lignocelulósicos pueden ser tanto herbáceos como leñosos.
- Hierbas y pastos. Aunque tradicionalmente se emplean en la alimentación del ganado, este tipo de biomasa constituye la materia prima que se emplea en la denominada biorrefinería verde. Está constituida por diferentes especies de hierbas (*Lolium* sp, *Cynodon* sp., *Phleum pratense*, *Danthonia* sp.) y otras plantas herbáceas en fases tempranas (alfalfa, sorongo, *Trifolium* sp., *Brassica* sp), incluyendo cereales cuando están verdes y no han desarrollado el grano (trigo, soja, mijo, avena, maíz, etc.). Dentro de estas variedades cabe destacar la especie *Panicum virgatum*, capaz de crecer bajo diferentes condiciones ambientales, además de haber mostrado unos balances excelentes en la reducción de gases de efecto invernadero. Otra especie que ha despertado el interés para su uso bioenergético es *Miscanthus giganteus*, también conocido como “Pasto Elefante”, dado su elevado rendimiento.
- Cultivos acuáticos. La biomasa procedente de las algas también constituye una fuente de triglicéridos, carbohidratos y lignina. Las algas también son la fuente de la que se extraen tres coloides muy importantes en diversos sectores, como el agar, los alginatos y el carragenato. Su producción presenta una serie de ventajas respecto a la biomasa vegetal terrestre ya que no compite con productos destinados al mercado alimentario y no requiere grandes superficies de terreno. Las microalgas son organismos fotosintéticos extraordinariamente eficientes y con elevada productividad, por lo que se considera que en el futuro pueden ser una fuente importante de biomasa. No obstante, los sistemas de producción de algas requieren grandes inversiones, y todavía se necesita una intensa investigación para que pueda llegar a comercializarse esta tecnología.

### 3.4 Usos y aplicaciones

El gran número de tipos de biomasa existentes, permite principalmente su uso como energía térmica, energía eléctrica, y generación de biogás o de biocombustibles [3], tal como se muestra en la figura 1.



**Figura 1:** Usos y aplicaciones de la biomasa.

La elección de una biomasa determinada como materia prima para la obtención de energía y otros productos (biocombustibles, biopolímeros, y moléculas químicas base) va a estar determinada por las características y actividades de la región en la que se produzca: disponibilidad y características edafoclimáticas del territorio, actividades predominantes de los sectores agrícola e industrial, tamaño de la población, etc.

La composición de la biomasa seleccionada determinará los procesos de transformación aplicables en una biorrefinería, tal y como muestra la tabla 2. Gran parte de los esfuerzos de investigación y desarrollo en el área de la biomasa están enfocados a su utilización como recurso energético. Generalmente, el uso de la biomasa con fines energéticos implica una adecuación de la materia prima para su empleo como combustible en los sistemas convencionales. Según la naturaleza de la biomasa y el tipo de biocombustible deseado se pueden utilizar procesos mecánicos (astillado, trituración, compactación), termoquímicos (combustión, pirólisis, gasificación), biotecnológicos (microbacterianos o enzimáticos) y extractivos, para obtener combustibles sólidos,

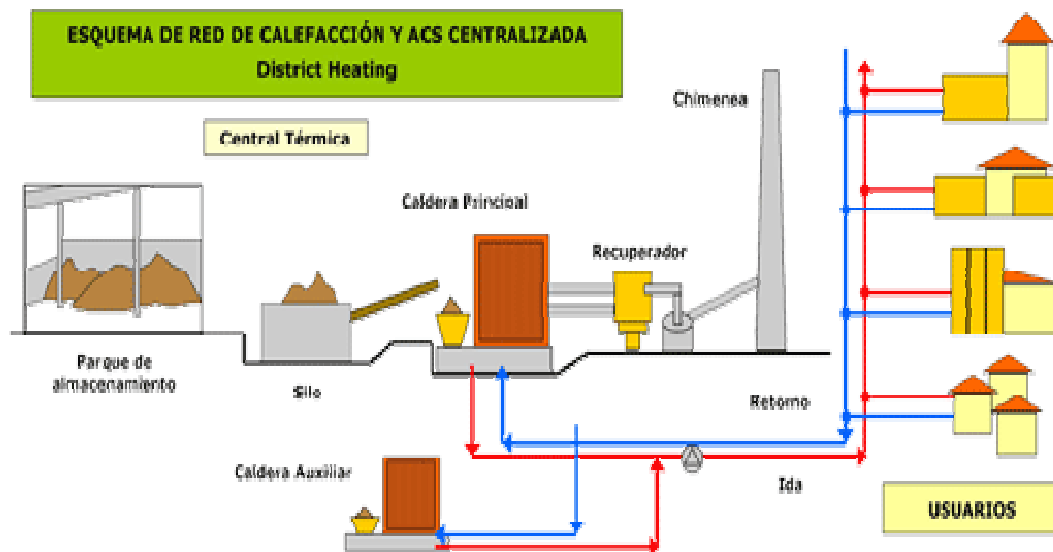
líquidos o gaseosos. De la tabla 2 puede extraerse que las principales aplicaciones de la biomasa son térmicas, eléctricas y mecánicas.

**Tabla 2:** Usos de los productos principales obtenidos en diferentes procesos de conversión de los distintos tipos de biomasa.

MATERIA PRIMA	PROCESO	PRODUCTO	USOS
Aceites vegetales limpios o usados Cultivos oleaginosos	Refino Transesterificación	Biodiesel	Aplicaciones mecánicas (Motores Diésel)
Residuos ganaderos Residuos vegetales Cultivos alcoholígenos Residuos Sólidos Urbanos	Digestión anaerobia	Biogás	Aplicaciones térmicas y eléctricas
Cultivos lignocelulósicos	Pirólisis	Aceite de pirólisis	Aplicaciones térmicas y eléctricas
Residuos forestales Residuos agrícola Cultivos	Gasificación	Gas pobre/gas de síntesis	Aplicaciones térmicas y eléctricas
Residuos Forestales Residuos Agrícolas Cultivos lignocelulósicos	Corte, secado, compactación, etc.	Pellets, cascara de almendra, orujillo, etc.	Aplicaciones térmicas y eléctricas

- **Aplicaciones térmicas.** La biomasa, bien después de una gasificación, una transformación a biogás o bien mediante un uso directo, puede ser aprovechada en calderas y estufas para generar calor. Algunos ejemplos pueden ser calderas o estufas individuales utilizadas tradicionalmente en los hogares, calderas para bloques o edificios de viviendas, equiparables en su funcionamiento a las calderas habituales de gasóleo C o gas natural, que proveen a las viviendas de calefacción y agua caliente, y redes de calefacción centralizada (district heating), tal y como se observa en la figura 2.





**Figura 2** Aplicaciones térmicas de la biomasa: Esquema de la red térmica de calefacción.

Este calor se puede aprovechar para cubrir las necesidades térmicas tanto de calefacción y agua caliente sanitaria (ACS) en viviendas unifamiliares, edificios o calefacciones de distrito, como de procesos industriales. Por lo tanto, las aplicaciones térmicas de la biomasa pueden ser como calefacción, refrigeración y producción de agua caliente en el sector doméstico (viviendas unifamiliares, comunidades de vecinos, barrios o municipios enteros, granjas, etc.), calor para procesos industriales y cogeneración de calor y electricidad.

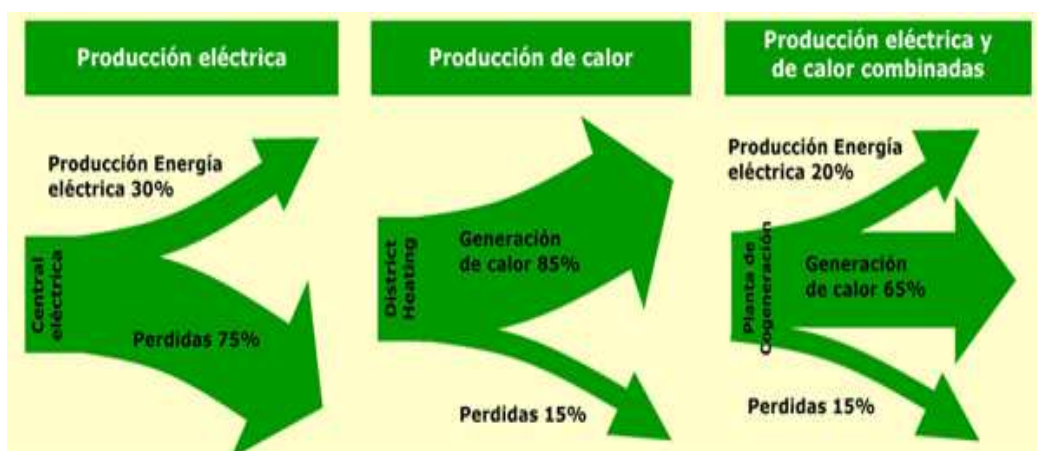
- **Aplicaciones eléctricas.** La aplicación eléctrica de la biomasa sólida contribuye a la estabilidad de la red de distribución, dada su capacidad para proporcionar al sistema eléctrico garantía de suministro a cualquier hora del día, independientemente de las condiciones meteorológicas.

La biomasa también se puede utilizar como combustible para centrales eléctricas existiendo diferentes posibilidades. En una de ellas, la biomasa puede quemarse como combustible único en centrales para la generación exclusiva de electricidad. La figura 3 muestra la imagen de una central eléctrica.



**Figura 3:** Planta de generación eléctrica en Miajadas. (Cáceres). Foto: ACCIONA.

Por otro lado, se puede utilizar en centrales de cogeneración para la generación conjunta de energía térmica (vapor, agua caliente sanitaria, hielo, agua fría, aire frío, etc.). y electricidad (por cada unidad de electricidad se genera aproximadamente dos unidades de calor). La cogeneración con biomasa permite acercar la generación eléctrica y térmica a los centros de producción, reduciendo pérdidas de transporte y evitando la construcción de nueva plantas de energía convencional que suministren esa demanda eléctrica y térmica. El óptimo técnico de aprovechamiento de biomasa es en este tipo de procesos, donde se obtienen producciones eléctricas del 15 y el 20 % y aprovechamientos térmicos del calor generado que alcanzan una eficiencia total del 80%, como se muestra en la figura 4.



**Figura 4:** Producción eléctrica y de calor a partir de biomasa.

- **Aplicaciones mecánicas:**

El nombre de biocarburantes se reserva para los productos, normalmente líquidos, que proceden de la biomasa y se destinan a la automoción. Este tipo de productos tienen una importancia especial debido al gran consumo de carburantes derivados del petróleo para el transporte. Los actuales motores, Diésel y Otto, requieren combustibles líquidos cuyo comportamiento sea similar al del gasóleo y al de la gasolina. Los biocarburantes, bioetanol y biodiesel, pueden utilizarse como combustibles en motores de vehículos, tanto mezclados con la gasolina y el diésel en diferentes proporciones como puros, sin necesidad de ser mezclados [16].

### **3.5 Ventajas e inconvenientes**

El uso de la biomasa acarrea grandes ventajas sociales, económicas y medioambientales, y pocos inconvenientes para su uso. Así, podemos citar las siguientes ventajas e inconvenientes de la misma [3]:

- **Ventajas:**

1. Es un combustible renovable que se puede gestionar según necesidades o picos de demanda.
2. La biomasa es capaz de producir energía térmica y/o eléctrica, siendo una energía limpia, moderna y segura. Además, el aprovechamiento energético de la biomasa contribuye a la diversificación energética.
3. Disminuye las emisiones que contribuyen a crear efecto invernadero. En su proceso de combustión suele generar, dependiendo de la biomasa, cantidades insignificantes de contaminantes sulfurados o nitrogenados, (las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno, partículas y otras sustancias contaminantes son mínimas) siendo su balance de CO<sub>2</sub> y CO neutro, ya que el dióxido de carbono emitido en el aprovechamiento energético de la biomasa es el que se ha necesitado para el crecimiento de la materia vegetal que la había generado. Por

tanto, el uso de la biomasa no contribuye al incremento neto de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y no produce efecto invernadero.

4. Evita la dependencia energética con el exterior, en concreto de combustibles fósiles. Aumenta la seguridad energética y económica por la independencia de las fluctuaciones de los precios de los combustibles provenientes del exterior.

5. Existe gran excedente de biomasa.

6. Es una forma de reciclaje y disminución de residuos.

7. La implantación de cultivos energéticos en tierras abandonadas evita la erosión y degradación del suelo. El aprovechamiento de la biomasa forestal reduce el riesgo de incendios forestales y de plagas de insectos.

8. Tiene precios competitivos y más estables que los de cualquier combustible fósil.

9. El aprovechamiento de algunos tipos de biomasa contribuyen a la creación de puestos de trabajo y mejora socioeconómica del medio rural, por lo que contribuye a la generación de empleo local.

10. Fomenta la creación de tejido empresarial en sectores como el agrícola, forestal o el de la energía a partir de biomasa.

• **Inconvenientes:**

1. Menor densidad energética que los combustibles fósiles. Se necesita mayor cantidad de biomasa para conseguir la misma cantidad de energía.

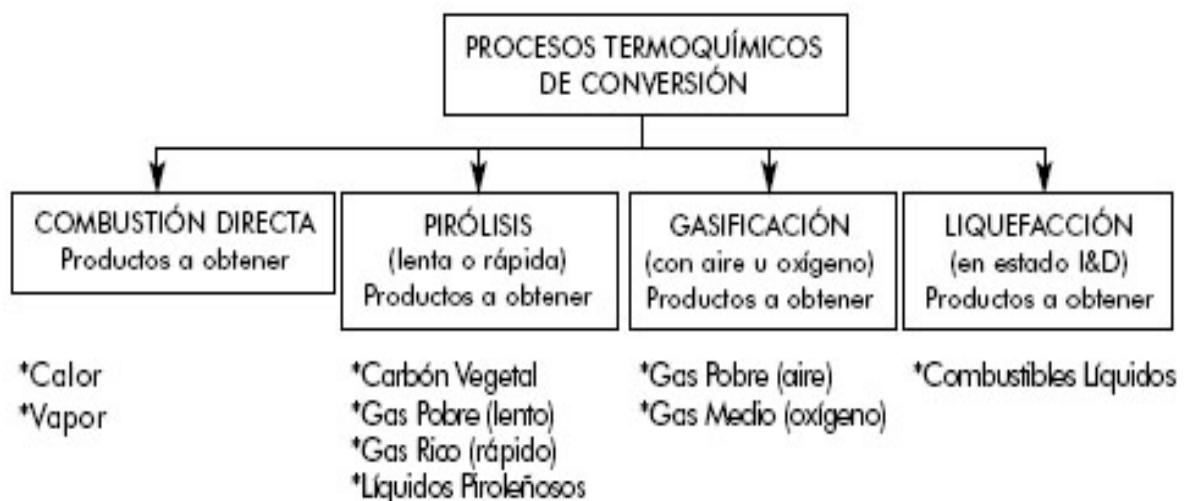
2. Ocupan mayor volumen que los combustibles fósiles, lo que implica mayores sistemas de almacenamiento.

## 4. PROCESOS TERMOQUÍMICOS

### 4.1. Definición y tipos de procesos termoquímicos

En un sentido general, la conversión termoquímica de la biomasa se refiere a la reacción química mediante la cual se libera energía directamente o se convierte la biomasa en combustible gaseoso o líquido.

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa se pueden clasificar, tal y como muestra la figura 5, en combustión, gasificación y pirólisis, encontrándose aún en etapa de desarrollo la liquefacción directa [4].



**Figura 5:** Tipos de procesos termoquímicos de conversión de la biomasa.

a) **Combustión.** La forma más directa de aprovechamiento de la biomasa es su combustión directa (quemado). La "energía térmica" así obtenida puede ser usada tanto para fines domésticos (cocción, calefacción) como industriales (calor de procesos, generación de energía mecánica o eléctrica, etc.). La biomasa que más se emplea es la leña. El poder calorífico depende del contenido de fibra (normalmente contiene en peso en seco 40-53 % de celulosa, 20-35 % de hemicelulosa y 19-33 % de lignina), resina y humedad. Como valor indicativo, el poder calorífico máximo de la madera es

aproximadamente 20 MJ/kg, cantidad que disminuye con el contenido de humedad. A título comparativo, el poder calorífico del carbón de leña es de 27 MJ/kg, el del carbón mineral de 30 MJ/kg y el del queroseno de 43 MJ/kg. Las maderas con elevado contenido de resina, como por ejemplo las de pino y abeto, tienen el mayor poder calorífico. Para otros recursos de biomasa empleados en combustión directa, los poderes caloríficos promedios son: bagazo de caña de azúcar sin secar 9 MJ/kg; paja de cereales 16-17 MJ/kg; desechos orgánicos sin secar 13,2 MJ/kg [13].

b) **Pirólisis:** Es un proceso de oxidación parcial y controlada (quemado casi en ausencia de aire), a temperatura elevada (~230 °C, aunque los procesos modernos de pirólisis se realizan a temperaturas más elevadas, hasta 700 °C.), que permite obtener como producto una combinación variable de combustibles sólidos (carbón vegetal), líquido (efluente piroleñoso) y gaseosos (gas pobre). La composición y cantidades relativas de los productos de la pirólisis dependen de la naturaleza de la biomasa que se emplea y las condiciones operativas (la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima). El gas está principalmente formado por monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), mezclados con gran cantidad de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); su poder calorífico es de 8-15 MJ/m<sup>3</sup> (el del gas natural es de 34,8 MJ/m<sup>3</sup>). El combustible líquido o aceite, que resulta de condensar los vapores de la pirólisis por pasaje a través de agua, contiene cantidades sustanciales de hidrocarburos aromáticos; su poder calorífico es del orden de 25 MJ/kg. El carbón vegetal resultante tiene un bajo contenido de azufre, lo que lo hace muy apreciado desde el punto de vista ambiental, con un poder calorífico de 25-30 MJ/kg. Hasta mediados de la década del 20, cuando se inventó el proceso de síntesis del metanol, la pirólisis de la madera a temperatura moderada era el único método de generación de este alcohol. Igualmente se empleó este método para la producción de otros productos, como por ejemplo el ácido acético, actualmente reemplazado por procesos petroquímicos. Actualmente, sólo la producción de carbón vegetal reviste importancia cuantitativa, considerándose a los productos líquidos y gaseosos como subproductos de la misma. El carbón vegetal como combustible sólido presenta la ventaja, frente a la biomasa que le dio origen, de tener un poder calorífico mayor. Sin embargo, la pirólisis significa una pérdida importante de la energía contenida en la biomasa utilizada como materia prima. Su uso se justifica cuando el

proceso industrial en el cual se emplea lo requiere como condición imprescindible, como por ejemplo en la siderurgia, o cuando debe distribuirse o transportarse [13]. Recientemente, está cobrando gran interés la pirólisis a alta velocidad de calentamiento (o pirólisis rápida) hasta una temperatura final en torno a 500 ° C que permite maximizar el producto líquido, denominado bio-oil.

c) **Gasificación:** La gasificación es un proceso similar a la pirólisis, pero llevado a mayor temperatura y/o presión, en presencia de cantidades limitadas de aire u oxígeno. La combustión parcial del carbón y el hidrógeno de la biomasa genera suficiente calor para mantener la temperatura de reacción requerida. Cuando en el reactor sólo se admite oxígeno, el gas producido contiene monóxido de carbono e hidrógeno como combustibles principales, mezclados con dióxido de carbono, lo cual da un gas con un poder calorífico de 14-19 MJ/m<sup>3</sup> (el del gas natural es de 34,8 MJ/m<sup>3</sup>). Cuando la reacción se realiza con aire como oxidante hay un 42 % de nitrógeno en la mezcla y el poder calorífico disminuye a valores de 7 MJ/m<sup>3</sup>; es el denominado "gas pobre". Estos gases pueden ser usados directamente como gases con poder caloríficos bajo o medio, o pueden convertirse en otros productos más energéticos tales como metano, metanol o componentes de gasolina [13].

Cabe mencionar dentro del proceso de gasificación la "hidrogasificación", en la cual la biomasa seca se hace reaccionar con hidrógeno gaseoso a temperatura y presión elevada. El producto principal que se genera es el metano con pequeñas cantidades de etano y otros gases. Después de eliminar el dióxido de carbono, el gas resultante tiene un elevado poder calorífico, mayor que el gas natural por contener más etano [13].

**d) Liquefacción:**

La licuefacción hidrotérmica consiste en la hidrogenación indirecta de la biomasa. Este proceso convierte la biomasa, diluida previamente, en hidrocarburos y subproductos mediante la aplicación de altas presiones y temperaturas. En un principio cualquier tipo de biomasa (sin restricciones en cuanto a su humedad, ya que la biomasa

no necesita ser seca como en la mayoría de los procesos de gasificación, dado que en el proceso se adiciona agua.) es apta para la aplicación de este proceso de transformación.

Puede considerarse una variante de la pirólisis, en el sentido de que no emplea oxígeno como comburente, pero es realizada mediante un gas reductor ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  o una mezcla de ambos), en presencia de catalizadores en solución acuosa, a alta presión (100-200 atmósferas) y temperatura (300-500 °C). Durante la reacción se produce la rotura de las moléculas de celulosa y lignina, que pierden átomos de oxígeno e incorporan átomos de hidrógeno. Las moléculas complejas de celulosa y lignina se rompen, el oxígeno es eliminado, y se adicionan átomos de hidrógeno. El producto obtenido es una mezcla de hidrocarburos que al enfriarse se condensan en un líquido, combustible con un poder calorífico en torno a los 33,5 MJ/kg compuesto por una mezcla de hidrocarburos oxigenados y muy similar al residuo obtenido por destilación del petróleo. Este líquido se denomina “bioaceite de licuefacción”.

La licuefacción de biomasa por hidrogenación se ha logrado a escala pequeña con residuos urbanos, varios residuos agrícolas, pecuarios y forestales, encontrándose el método todavía en etapa de desarrollo [13].

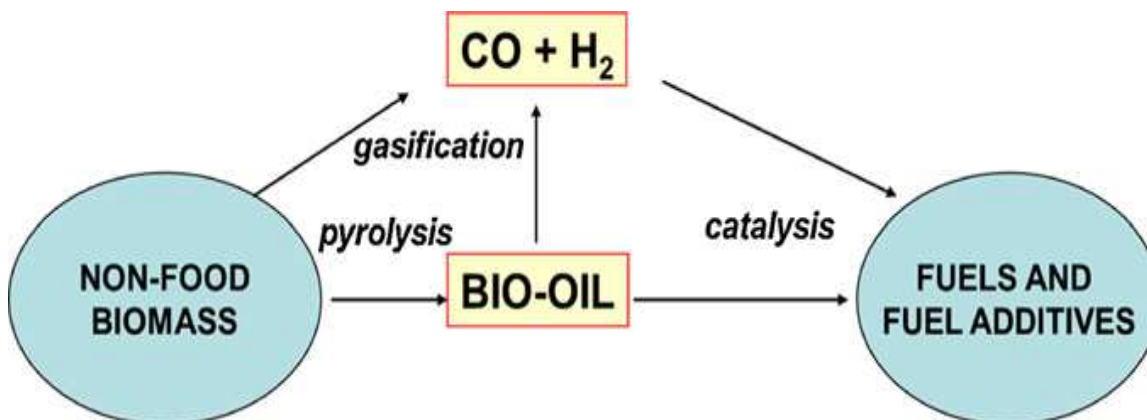
## **4.2. Pirólisis y gasificación**

La gasificación y la pirólisis rápida son dos posibles procesos termoquímicos para la conversión directa de la biomasa lignocelulósica [17]. La Biomasa lignocelulósica normalmente está formada por las siguientes especies biopoliméricas: 35-50% de celulosa (que es el constituyente principal de este tipo de biomasa y conforma el marco estructural de las células, se trata de un polímero de glucosa en el que se repite la unidad  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), 15-25% de hemicelulosa (cadenas más cortas muy ramificadas de azúcares) y 15-30% de lignina (polímero de elevado peso molecular y estructura no bien definida que cementa las fibras de la celulosa y de la hemicelulosa, dándoles consistencia y estructura a los tejidos vegetales) [18].

Con la gasificación se obtiene un gas de síntesis que puede generar el combustible diésel de Fischer-Tropsch, o purificado para dar hidrógeno como producto,

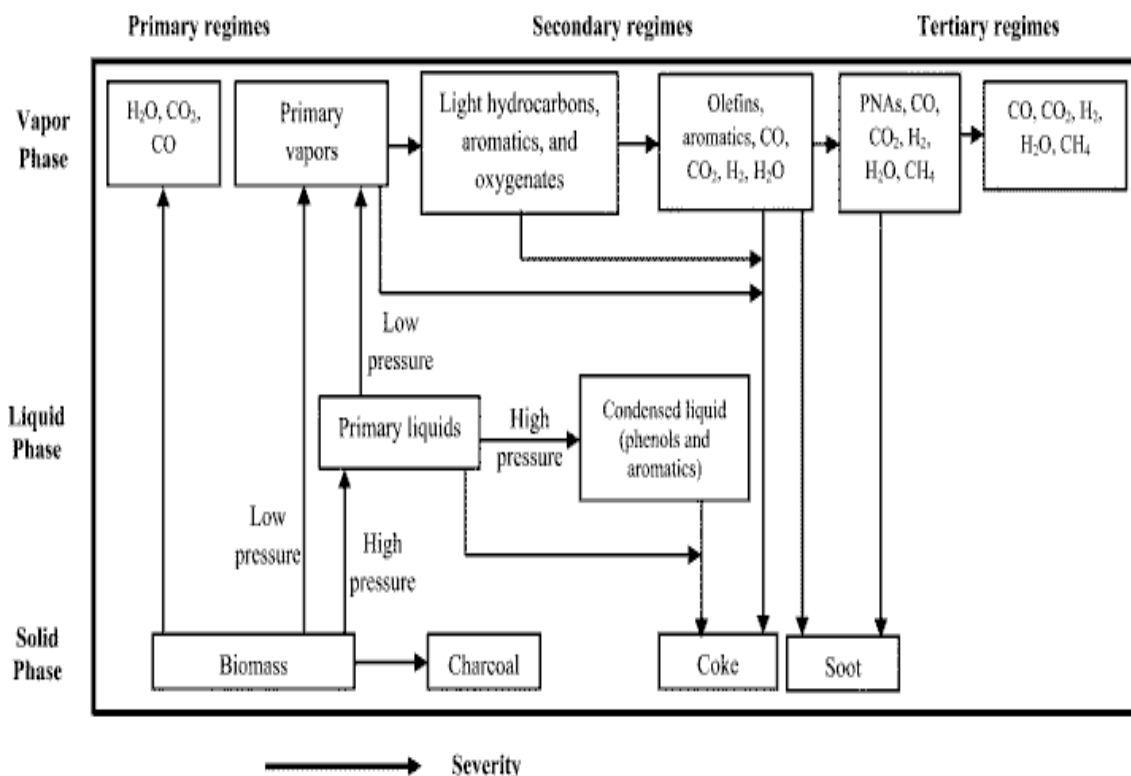


mientras que la pirólisis rápida produce bio-oil, que es un líquido que se puede convertir catalíticamente para dar moléculas más pequeñas adecuadas para su uso como combustibles o aditivos de combustible, tal y como muestra la figura 6.



**Figura 6:** Gasificación y pirólisis de la biomasa.

La gasificación y la pirólisis de biomasa suelen describirse utilizando tres regímenes diferentes, el régimen primario (por debajo de 773 K), el secundario (973-1123 K) y el terciario (1.123 a 1273 K), tal y como se muestra en la Figura 7.



**Figura 7:** Regímenes de gasificación y pirólisis.

La distribución de productos en cada régimen depende del nivel de oxígeno, la relación de vapor a la biomasa, la presión, el tiempo y la temperatura. En el régimen primario, la biomasa sólida se convierte en gases y vapores oxigenados para gasificación a baja presión, mientras que, si la presión de gasificación es alta, se obtienen líquidos oxigenados. En los regímenes secundarios, los vapores oxigenados se someten a craqueo formando olefinas, aromáticos,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . Los líquidos primarios oxigenados sin embargo se someten a condensación a alta presión para formar líquidos condensados que constan de fenoles, compuestos aromáticos y coque. En el régimen terciario, los productos formados en el régimen secundario se transforman en  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y aromáticos polinucleares. Los compuestos aromáticos polinucleares se condensan para formar alquitranes. El hollín y el coque también se forman en los regímenes secundarios y terciarios. La termólisis de líquidos y vapores orgánicos es responsable de la formación de coque. La nucleación de especies químicas intermedias producidas a altas temperaturas produce hollín en fase gaseosa [17].

Tanto la pirólisis como la gasificación deben ser consideradas como procesos complementarios, a la hora de llevar a cabo la conversión de la biomasa. La ventaja del método termoquímico es que toda la biomasa se convierte, incluyendo la lignina. La desventaja es que el calentamiento a altas temperaturas, consume mucha energía.

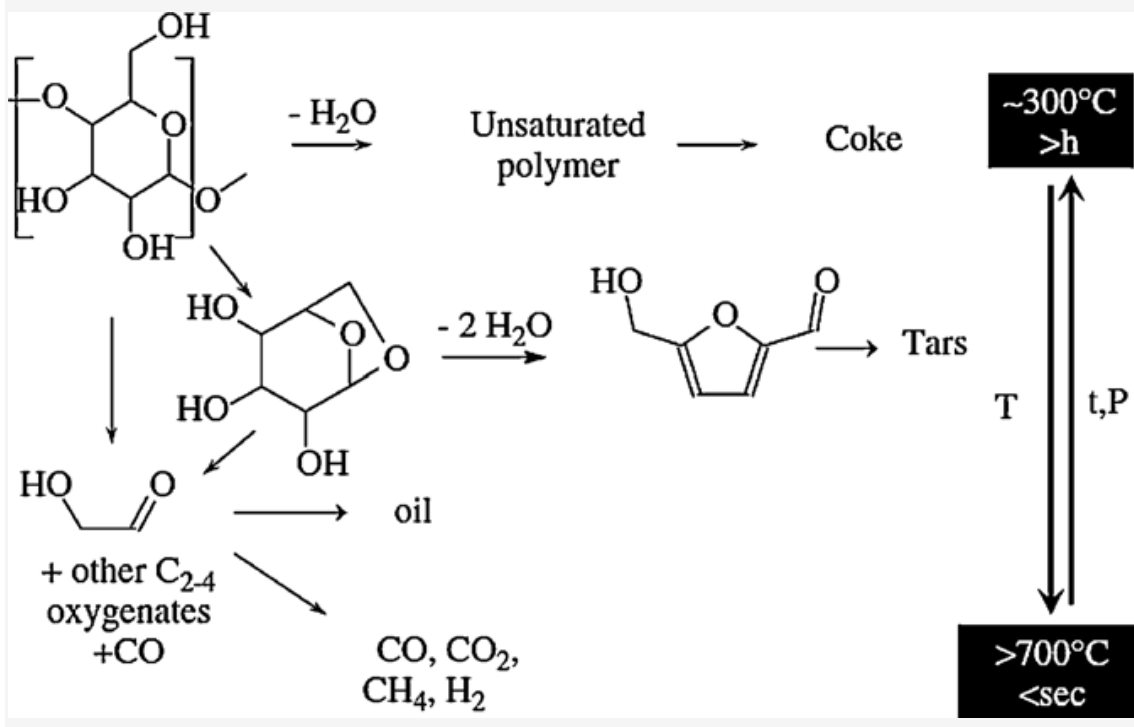
A continuación, se va a pasar a explicar cada proceso más detalladamente.

#### **4.2.1. Pirólisis**

La pirólisis implica la descomposición de la biomasa, en sólido, líquido y gas, sin la incorporación de aire o de oxígeno puro en la alimentación [17, 19]. A diferencia de los procesos de combustión que implican la incorporación de aire, el proceso de pirólisis de biomasa utiliza la temperatura como el agente de activación primaria [19].

En el caso de la biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa se descompone entre 250 y 400 °C y produce hasta un 20% en peso de carbono al calentarse a 720 °C, la celulosa requiere temperaturas ligeramente más altas, desde 310 hasta 430 °C, produciendo un 8% en peso de carbono, y la lignina se descompone a 300-530 °C, produciendo cerca del 55% en peso de carbono. Esto se refleja en la figura 8, la cual

muestra esquemáticamente el proceso de descomposición de los hidratos de carbono que contiene esta biomasa [20].



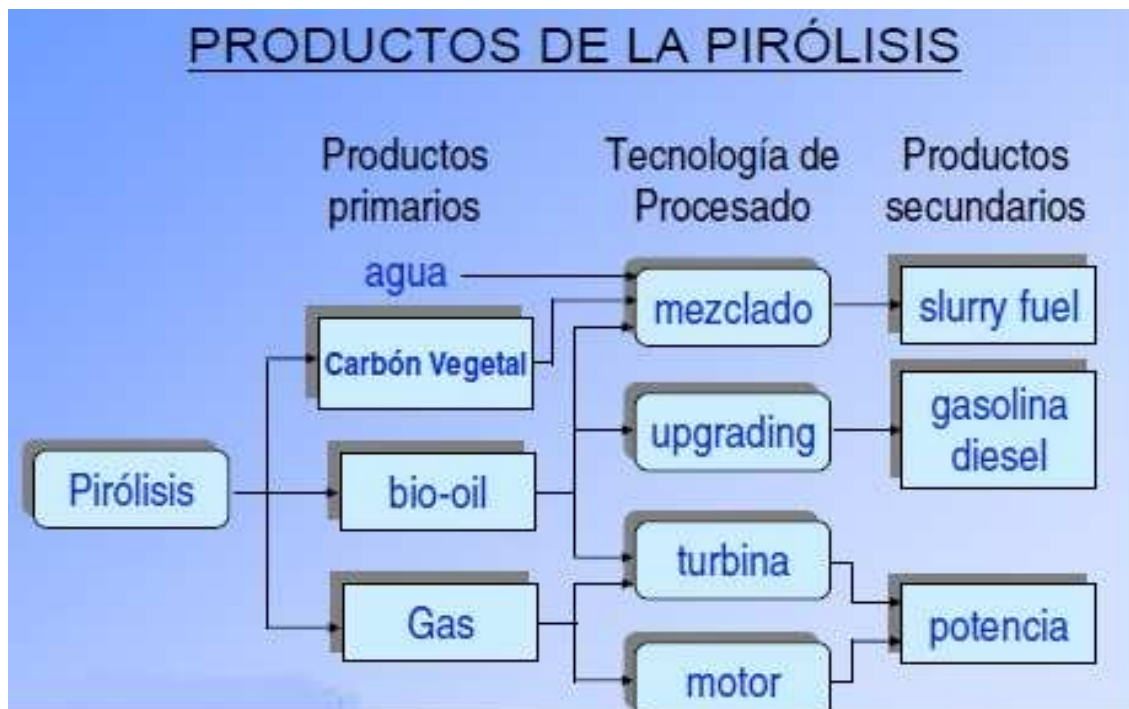
**Figura 8:** Pirólisis de carbohidratos [20].

Se observa que a bajas temperaturas, los hidratos de carbono dan unidades más pequeñas. La deshidratación tiene lugar alrededor de  $300^\circ\text{C}$ , dando polímeros insaturados y coque. A temperaturas aún más altas, la ruptura extensa de enlaces CC y CH se lleva a cabo, generando compuestos oxigenados  $\text{C}_{2-4}$  y gases: CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

En la figura 9 se muestran los productos primarios de la pirólisis de la biomasa (carbón vegetal, bio-oil y gas) así como la tecnología de procesado y los productos secundarios.

El *Carbón vegetal*, residuo sólido carbonoso que contiene carbono, alquitranes y cenizas, tiene menor contenido en azufre que el de origen fósil, y puede emplearse directamente como combustible, con un poder calorífico entre los 25 y 30 MJ/kg, o bien destinarse a la producción de carbón activo. También el carbón puede disolverse en sal fundida, para utilizarse como materia prima en el cátodo de las pilas de combustible

para producir electricidad con una mayor eficiencia energética que las pilas de combustible tradicionales.



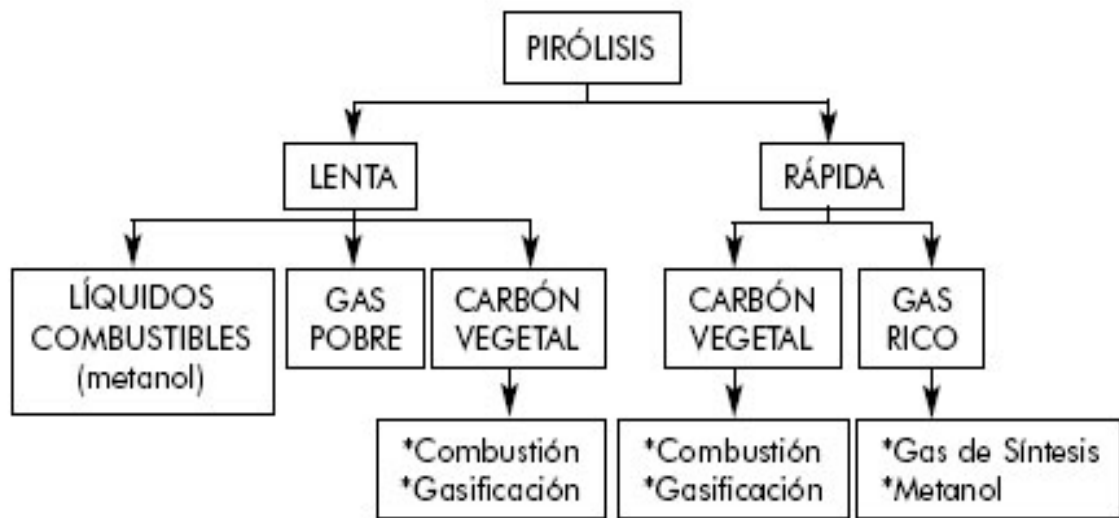
**Figura 9:** Productos de pirólisis [21].

El *combustible líquido, aceite de pirólisis o bio-oil*, es un líquido complejo que se forma por condensación de los vapores de pirólisis que contienen principalmente compuestos oxigenados con un poder calorífico del orden de 25 MJ/kg [4]. El bio-aceite contiene principalmente compuestos oxigenados, tales como alcoholes simples, ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos y cetonas.

El *gas* está compuesto por hidrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos gaseosos como el metano, mezclados con gran cantidad de dióxido de carbono. El poder calorífico de este gas oscila entre 8 y 15 MJ/Nm<sup>3</sup>, aunque puede alcanzar valores de hasta 20,9 MJ/Nm<sup>3</sup> aplicando la tecnología de pirólisis rápida. Este gas (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e hidrocarburos (desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>4</sub>)), puede reciclarse para su empleo en la generación de calor del proceso.

Se forman por tanto sólido (carbón vegetal), líquido y gas, cuyas proporciones dependen del modo de pirólisis y el tipo de sistema de pirólisis utilizados. Así, en rasgos generales, se puede distinguir entre pirólisis lenta, la cual requiere horas antes de su

terminación, o rápida que puede incluso completarse en cuestión de segundos o minutos [19], tal y como muestra la figura 10.



**Figura 10:** Tipos de pirólisis y productos obtenidos del proceso de conversión de la biomasa vía pirólisis [4, 21].

La pirólisis rápida presentada en la figura 10, corresponde a una temperatura final de pirólisis elevada mayor de 800 ° C, debido a que no se forma producto líquido.

Bridgwater [22] ha clasificado los distintos tipos de pirólisis como se muestra en la tabla 3.

**Tabla 3:** Modos de pirólisis según Bridgwater.

Modo de pirólisis	Temperatura °C	Tiempo de residencia	Rendimiento %		
			Líquido	Carbón	Gas
Lenta	400	Muy largo	30 (70% water)	35	35
Intermedia	500	moderado	50 (50% water)	25	25
Rápida	500	corto	75 (25% water)	12	13

Todos los productos de la pirólisis de la biomasa son valiosos y pueden ser utilizados. Un producto interesante es el líquido, ya que se puede convertir en aditivos de combustible en una amplia variedad de formas. La clave para maximizar el rendimiento a líquido (bio-oil) en pirólisis rápida son calentamiento rápido, altas tasas de transferencia de calor, reactor de temperatura de funcionamiento de alrededor de 773K y un enfriamiento rápido de los vapores de la pirólisis. El rápido calentamiento y enfriamiento de los vapores intermedios (con el tiempo de residencia del vapor  $<1$  s) evita más desglose de las especies de alto peso molecular en productos gaseosos (figura 7), y la velocidad de reacción rápida por otra parte minimiza la formación de carbono. [11]. El rendimiento de bio-oil en condiciones óptimas de pirólisis rápida puede alcanzar el 70-80%. Cabe señalar que este líquido incluye hasta el 25% de agua. La pirólisis lenta da concentraciones considerablemente más altas de agua. A temperaturas más bajas y con más tiempo de residencia, el rendimiento a líquido disminuye, mientras que la formación de sólido (carbón vegetal) se maximiza. Las altas temperaturas llevan a la formación de gases [20].

Por lo tanto, queda demostrado que la naturaleza y composición de los productos de reacción, dependen principalmente de factores como el tiempo de residencia, y la temperatura utilizada. A estos factores, habrá que añadir el uso de catalizadores, como se discutirá más adelante. Esto hace que la elección apropiada de los parámetros de reacción sea la que determinará qué componente va a dominar los productos de pirólisis rápida. Así, las bajas temperaturas y los tiempos de residencia elevados son favorables para la formación de carbón, mientras que el efecto combinado de temperaturas elevadas y tiempos de residencia más cortos permite la generación de gas. Por el contrario, altos rendimientos de bio-oil (es decir, de los productos líquidos) se pueden obtener a través de la incorporación de temperaturas moderadas y tiempos de residencia reducidos. Ambos productos, líquidos y gaseosos, derivados de la pirólisis de biomasa rápida podrían ser mejorados aún más en compuestos de gasolina a través de ciertos procesos, pero la ruta del bio-oil a la gasolina es el método más ampliamente utilizado.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que los rendimientos relativos de gas, líquido y carbón no solo dependen de las condiciones de reacción, tasa de calentamiento y enfriamiento, y el diseño del reactor, sino que también dependen en gran medida de los tipos de biomasa, y los alcalinos contenidos en esta biomasa. El contenido de

metales alcalinos en la biomasa tiene un impacto significativo en la composición de los bio-oils que cataliza las reacciones de apertura del anillo [11].

Cabe destacar que los rendimientos obtenidos, aún se pueden mejorar si la pirólisis de la biomasa transcurre por mecanismos catalíticos. Diferentes sales y ácidos presentes en la biomasa y formados durante la pirólisis pueden afectar a las reacciones teniendo lugar un incremento de la temperatura. Por lo tanto, la pirólisis puede realizarse también en presencia de catalizadores, dando lugar a la pirólisis simultánea de la biomasa y la mejora del producto. Es por este motivo por el que se usarán zeolitas en el proceso de pirólisis de la biomasa, tal y como se explicará en el capítulo 6 del presente proyecto.

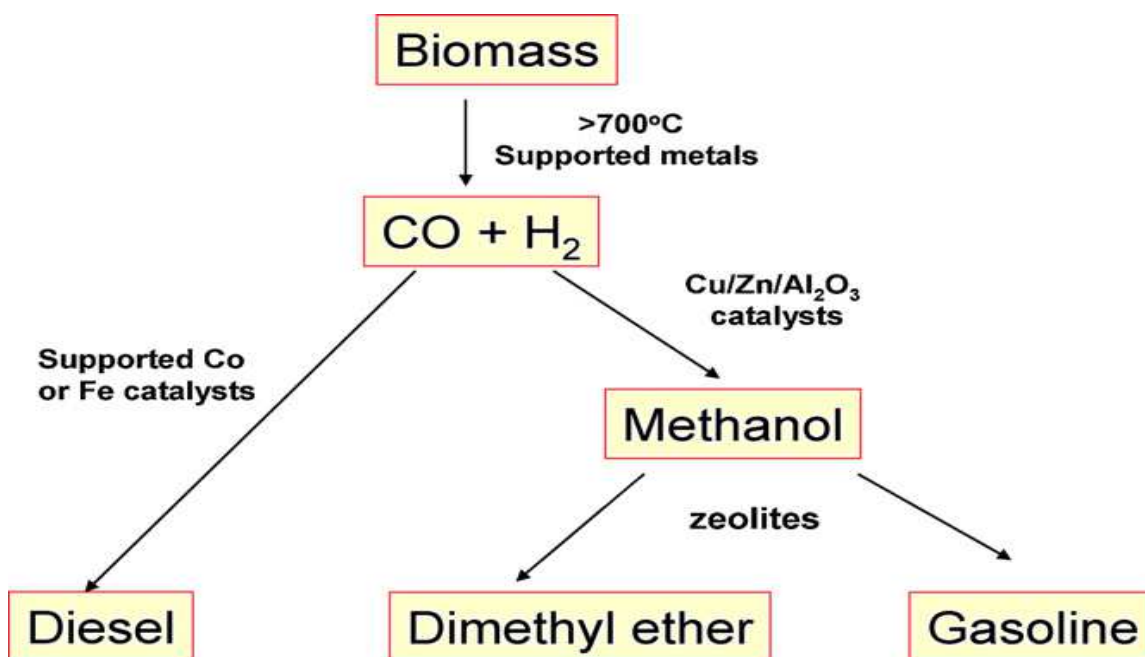
#### **4.2.2. Gasificación**

La gasificación de la biomasa es una tecnología potencial para generar gas de síntesis, calor y electricidad. En la gasificación, la biomasa se convierte en una mezcla de gas combustible que consta de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  (para la gasificación con aire) y trazas de hidrocarburos superiores en el intervalo de temperaturas de 1073 a 1173 K.

Se podría decir que la gasificación es una combinación de pirólisis y de oxidación parcial. El calor necesario para la pirólisis endotérmica es generado por la oxidación parcial de la biomasa utilizando aire u oxígeno. [17]

La gasificación de la biomasa se lleva a cabo generalmente usando aire porque el uso de oxígeno implica costes adicionales al tener que separarlo del aire. Sin embargo, la tecnología de la gasificación de la biomasa con aire tiene el inconveniente de que el gas de síntesis resultante posee un bajo valor calorífico ( $4-7 \text{ MJm}^{-3}$ ), que limita su aplicación para la operación de la caldera, el motor y la turbina única. Aunque la gasificación de biomasa con oxígeno tiene potencial para producir gas de síntesis con un mejor valor calorífico ( $10-18 \text{ MJm}^{-3}$ ), la economía, sin embargo favorece el uso de hidrocarburos (gas natural,  $C_2-C_5$  y nafta) y carbón de bajo coste como materia prima excluyendo la biomasa como materia prima. [17]

Por lo tanto, para contribuir al objetivo medioambiental del uso de biomasa, la gasificación de biomasa se llevará a cabo usando catalizadores, que permitan dar un gas de síntesis que pueda ser utilizado para la generación de calor o transformado en hidrocarburos como el diesel mediante Fischer-Tropsch con Co o catalizadores de Fe o el dimetil éter y la gasolina a través de la formación de metanol sobre catalizadores basados en Cu tal como muestra la figura 11 [20].



**Figura 1:** Gasificación de la biomasa para producir combustibles

Los principales problemas en el proceso de gasificación catalítica de la biomasa son la formación de compuestos orgánicos condensables (alquitranes) y el metano, así como la desactivación del catalizador. La composición y cantidades de alquitranes obtenidos dependen de la biomasa empleada, de las condiciones de operación del reactor y de las reacciones secundarias que se dan en el gasificador. Según la temperatura de reacción, los alquitranes se clasifican en tres categorías (primarios, secundarios y terciarios), como se muestra en la tabla 4 [2].

La formación de alquitrán puede bloquear el equipo del proceso. Por lo tanto, el catalizador utilizado para la gasificación debería, de manera efectiva, convertir cualquier alquitrán en gas de síntesis. Es aquí donde entra en juego el papel de las zeolitas en los proceso termoquímicos de la gasificación, tal como se explicará en el capítulo 6 del presente proyecto.



**Tabla 4:** Clasificación de los alquitranes en función de las temperaturas de reacción en la gasificación.

Categoría	Temperatura de formación (°C)	Constituyentes
Primarios	400-600	Mezcla de oxigenados Éteres fenólicos
Secundarios	600-800	Éteres heterocíclicos Alquilo fenólicos
Terciarios	800-1000	Hidrocarburos Poliaromáticos

## **5. ZEOLITAS**

### **5.1. Definición**

El término “zeolita” deriva de dos palabras griegas: “zeo” (hervir) y “lithos” (piedra). Es el nombre genérico con que, en 1757, denominó Cronstedt al mineral estilbita. Este material desprendía agua al calentarse a la llama y se hidrataba al enfriarse pudiendo someterse a sucesivos ciclos de hidratación/deshidratación [23].

Si bien es cierto que algunas zeolitas se encuentran de forma abundante en la naturaleza, las posibilidades de diseño para adaptar sus propiedades han hecho que las zeolitas sintéticas hayan aumentado su interés progresivamente desde 1948, año en el que Barrer sintetizó por primera vez estos materiales. En los últimos años se han producido importantes avances en la obtención de nuevos sólidos porosos con estructuras ordenadas denominados pseudozeolitas o, en general, materiales zeolíticos. [23].

Las zeolitas pueden describirse como aluminosilicatos cristalinos microporosos. Estos materiales zeolíticos pertenecen a la familia de los tectosilicatos y presentan una red tridimensional cristalina de tetraedros  $TO_4$  unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno, donde T representa generalmente a los elementos Si y Al. Por tanto la estructura de estas zeolitas consiste en tetraedros interconectados  $SiO_4$  y  $[AlO_4]$  donde el átomo central del tetraedro se denomina T-átomo. Para compensar las cargas negativas de los tetraedros de Al trivalente  $AlO_4$  se utilizan cationes intercambiables de los grupos I y II. La estructura presenta canales y cavidades con tamaños de poro característicos (entre 0,5 y 1,2 nm) donde se encuentran estos cationes junto con las moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. La fórmula química de una zeolita por celda unidad puede describirse de la siguiente forma [23]:



Donde:

- $M$  es el catión de compensación de valencia  $n$  [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)],

- $m$  es el número de moléculas de agua,
- y la suma de  $x$  e  $y$  indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

El inmenso número de las conexiones de tetraedros conducen a la formación de [24]:

- poros que tienen diferentes dimensiones (por ejemplo, canales de 8, 10 o 12, es decir, que tiene 8, 10 o 12 T-átomos en el anillo que define el poro)
- la intersección de los poros y, por lo tanto, 1D, 2D o 3D de poro
- la arquitectura de las cavidades que son el origen de la amplia variedad de estructuras (> 200) conocidas en la actualidad, según la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [25] La síntesis de una estructura particular está determinada por las condiciones específicas de síntesis (síntesis de la composición de gel, pH, temperatura, etc.) y, en algunos casos, el uso de agentes directores de estructura, como se amplía a continuación.

Generalmente la síntesis de zeolitas se lleva a cabo en condiciones hidrotermales. Un procedimiento de cristalización típico utiliza  $H_2O$ , una fuente de átomos Si (normalmente sílice coloidal, sílice del tipo aerosil o alcoxidos de silicio), un agente mineralizante de la sílice ( $OH^-$ ,  $F^-$ ), y un agente director de estructura. Como agentes directores de estructura se utilizan cationes inorgánicos tales como  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , y/o especies orgánicas solubles como pueden ser los amonios cuaternarios. La síntesis hidrotermal se desarrolla, normalmente, en un intervalo de temperaturas entre  $90^\circ C$  y  $190^\circ C$ . En el material sintetizado el agente director de la estructura, de naturaleza orgánica, llena el interior de los poros estabilizando la estructura. El último paso sería la eliminación de estas moléculas orgánicas por combustión o extracción dejando libre el sistema microporoso del material [5, 24].

## 5.2. Características

Las zeolitas poseen una serie de propiedades únicas que las convierten en una clase fundamental de adsorbentes industriales y catalizadores heterogéneos [24]. Entre

las numerosas aplicaciones, es decir, como catalizadores en reacciones de isomerización, alquilación, aromatización, craqueo o pirólisis, las zeolitas cobran una gran importancia sobre todo en las reacciones de craqueo de hidrocarburos, ya que su uso es muy importante en la conversión del petróleo hacia combustibles.

Es por esto que los investigadores han dedicado su esfuerzo en los últimos tiempos en el diseño de nuevas estructuras y a una mejor comprensión de sus funcionalidades ya que, según se ha dicho, presentan poros y cavidades del tamaño de las moléculas reactivas pudiendo actuar como tamices moleculares capaces de convertir hidrocarburos fósiles y biomasa en combustibles líquidos y en productos químicos de manera activa y selectiva [5, 24].

Aunque la síntesis hidrotermal es la más extendida, la gran variedad de rutas de síntesis y modificaciones post-síntesis aplicables a zeolitas, en general, es la clave para la creación de materiales catalíticos con una enorme variedad en sus propiedades químicas y estructurales [24]. El éxito industrial reside en la posibilidad de ajustar las propiedades de zeolita para que coincidan con las necesidades de las transformaciones químicas en cuestión. De esta forma, la diferencia en la valencia de los T-átomos de silicio y aluminio, permite dar a las zeolitas distintas propiedades de intercambio iónico que hacen posible la introducción de diversas funcionalidades. El T-átomo de silicio es tetravalente mientras que el T-átomo del aluminio solamente trivalente. Esto hace que se introduzca una carga negativa al armazón de la zeolita que debe ser compensada por un catión, el cual es intercambiable. Así, introduciendo metales alcalinos, estos proporcionan a la zeolita propiedades básicas, mientras que su sustitución con protones introduce zeolitas de acidez de Brønsted. Obviamente, el carácter ácido-base de las zeolitas está estrechamente relacionado con su composición química, es decir, más átomos de Al da la mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted. Tradicionalmente, las zeolitas pueden ser, dependiendo de su estructura, sintetizadas en una amplia gama de relaciones Si/Al, es decir, en una amplia gama de concentración de sitios ácidos.

La estabilidad de las estructuras cristalinas de zeolita limita el tamaño (diámetro) de los canales de zeolita (poros) a menos de 1 nm (14 canales en anillo). Como consecuencia de su estructura microporosa ordenada, las zeolitas tienen, relativamente, grandes superficies específicas, típicamente en el intervalo de 300-800 m<sup>2</sup>/g. De ello se

deduce que gran número de moléculas pueden penetrar la estructura porosa de la zeolita. [24].

Por otra parte, las características estructurales básicas de zeolitas les proporcionan dos sobresalientes características en forma de selectividad y acidez, que ampliamente determinan su aplicación práctica [24]. El tamaño de los canales de zeolita y materias primas, los productos intermedios de reacción y/o los productos es el origen de la selectividad de forma de las zeolitas. Comúnmente se distinguen tres escenarios básicos:

a) reactivos más pequeños pueden llegar a los sitios activos dentro de los poros de las zeolitas y ser transformados, mientras que los más grandes no pueden (selectividad del reactante)

b) productos más pequeños se pueden formar y difundirse fuera de los poros, mientras que los más grandes, o bien no se forman o bien se difunden muy lentamente y se convierten antes de que puedan dejar los poros (selectividad de producto)

c) debido a las restricciones estéricas dentro de los poros de la zeolita algunos estados de transición se pueden formar mientras que otros no pueden y por lo tanto sólo los antiguos productos se pueden producir (selectividad del estado de transición). El tamaño de materias primas de biomasa relacionada a menudo será del mismo orden de magnitud que el tamaño de los canales de zeolita y por lo tanto la selectividad como la difusión jugarán un papel importante [24].

### **5.3. Zeolitas en la transformación de biomasa en combustibles líquidos y productos químicos**

Es obvio que las zeolitas, en general, ofrecen una variedad de propiedades útiles que se pueden ajustar a las necesidades particulares de una amplia gama de reacciones químicas. Las propiedades ácidas sintonizables junto con la porosidad controlable (incluyendo selectividad) hicieron de las zeolitas el catalizador de elección para reordenamientos enlace carbono-carbono. Las aplicaciones principales son el craqueo catalítico y el hidro craqueo que permiten reducir el peso molecular de las fracciones pesadas del petróleo y por lo tanto el aumento de su intervalo de aplicación y el valor. Como los constituyentes clave de la biomasa son materiales de alto peso molecular,

tales como aceites vegetales o disacáridos, o polímeros, es decir, celulosa, hemicelulosas y lignina, el objetivo principal para su valorización es la reducción de su masa molecular [24]. Las zeolitas se pueden utilizar también para la formación de enlaces carbono-carbono, típicamente por alquilación de aromáticos. Este enfoque podría ser utilizado para las transformaciones de compuestos aromáticos y fenoles obtenibles a partir de la conversión de lignina. Además, las zeolitas han demostrado tener sobre todo buena actividad en las reacciones de catálisis ácida, lo que les ha permitido abrir grandes oportunidades en la producción industrial.

Como se ha comentado antes, la actividad de las zeolitas se atribuyen a los sitios ácidos de Bronsted que posee la zeolita. La accesibilidad de sitios activos ácidos es debida a la naturaleza bastante voluminosa de los derivados de la biomasa, tales como los triglicéridos, disacáridos, etc., junto con su reactividad relativamente elevada en comparación con las materias primas derivadas del petróleo, lo que supone un desafío clave para las transformaciones de la biomasa. Por lo tanto, se buscan intensamente nuevas estrategias, como las zeolitas de estructura jerárquica y las deslaminadas (2D).

Otra característica específica de zeolitas importante para las conversiones de biomasa es la hidrofobicidad/hidrofilicidad de su superficie, ya que puede afectar a algunas de las rutas de transformación de la biomasa debido a la inhibición o a la competición con los efectos de adsorción [24].

Hay que tener en cuenta, que las propiedades de zeolita pueden verse afectadas fuertemente por los medios de reacción. Aparte de coquización, el efecto del vapor de agua o agua líquida caliente en zeolitas y sus propiedades es un factor clave que ha de tenerse en cuenta al considerar las transformaciones de biomasa, ya que pueden tener lugar en medios acuosos. La interacción de los catalizadores de zeolita con un medio acuoso caliente se produce también en diferentes procesos de refinería y petroquímica, tales como la regeneración oxidativa de zeolitas donde catalizadores están expuestos a vapores de agua formados como resultado de la combustión de los depósitos carbonosos [24]. Ravenelle y cols. [26] estudiaron la estabilidad de zeolitas en agua caliente y encontraron que la ZSM-5 era estable hasta 200 °C independientemente de su relación Si/Al, mientras que varias muestras de zeolita Y se degradaron a un nivel que dependía de su ratio Si/Al. Se dijo que la degradación de zeolitas Y por el agua condensada se produce principalmente a través de la hidrólisis de los enlaces sencillos O-Si dando

lugar a la desaluminación, que es la vía de degradación dominante en condiciones humeantes. La hidrólisis conduce a la formación de un material amorfo, y este proceso tiende a aumentar con el aumento de relación Si/Al. Lutz y cols. [27] investigaron el tratamiento de diversas zeolitas con agua líquida hasta  $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$  y mostraron que los materiales de las estructuras de las zeolitas de tipo IMF y MOR fueron relativamente estables bajo este tratamiento, mientras que las de FAU y BEA se sometieron a una fuerte descomposición. Estos ejemplos demuestran la existencia de un problema en el mantenimiento de las propiedades de las zeolitas en medio acuoso caliente que debe tenerse en cuenta en el desarrollo de nuevos procesos que utilizan materias primas ricas en agua [24]. Una manera de resolver este problema fue propuesta por Resasco y cols. [28] que estaban usando zeolitas hidrofóbicas como catalizadores para reacciones en medio acuoso caliente. La barrera hidrófoba necesaria para prevenir el contacto de la zeolita con el agua líquida se formó por sililación de la zeolita con organosilanos. La hidrofobicidad aumenta sin reducir significativamente la densidad de sitios ácidos. Como resultado, mientras que a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  la estructura cristalina de zeolita HY sin tratar se colapsa después de unas pocas horas de contacto con el medio acuoso, las zeolitas hidrófobas mantuvieron su estructura prácticamente inalterada. Se puede suponer que el desarrollo de nuevos procesos basados en el uso de materiales de alimentación ricos en agua, incluyendo las derivadas de la biomasa, daría impulso adicional a los estudios con el objetivo de mejorar la estabilidad hidrotermal de los catalizadores de zeolita [24].

El cambio in situ de las propiedades de zeolita, por ejemplo, debido a medios acuosos, ha de tenerse en cuenta al determinar e interpretar las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas. Por ejemplo, los sitios ácidos de Lewis se pueden formar debido a la deshidratación de los sitios de ácido de Bronsted. En consecuencia, la relación entre estos dos tipos de sitios ácidos puede ser diferente.

Recientemente se han publicado una serie de revisiones críticas, en las que se incluyen diferentes posibilidades de usos de zeolitas en la transformación de la biomasa. En el caso de la transformación de biomasa en combustibles líquidos, la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica en presencia de la zeolita ZSM-5 permite producir aromáticos del tipo benceno, tolueno y xileno. Igualmente la pirólisis catalítica de madera en presencia de catalizadores inorgánicos ha permitido producir crudos con un

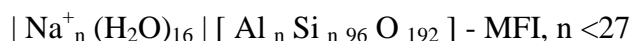
contenido menor en ácidos y productos oxigenados. Este proceso ha sido implementado a escala planta piloto (Figura 12) por la empresa Kior en USA.



**Figura 12:** Planta piloto de pirólisis catalítica de la madera de Kior (USA).

El campo de las transformaciones químicas a partir de derivados de la biomasa ofrece nuevas posibilidades para el diseño de catalizadores sólidos uni- y multifuncionales en general y, más específicamente, para catalizadores micro y mesoporosos con centros activos y propiedades de adsorción que pueden ser controladas a la carta en muchos casos.

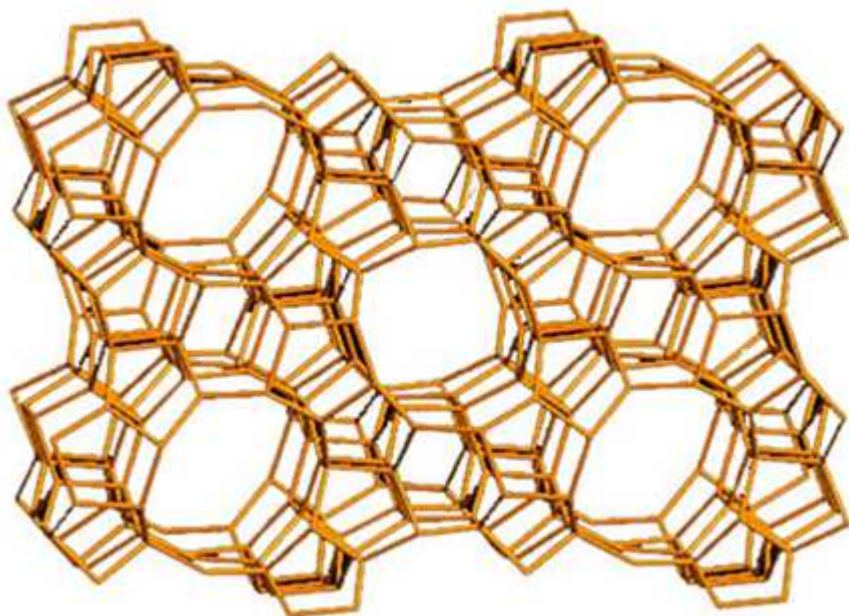
La zeolita ZSM-5 es también una de las zeolitas más empleada en los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa. Este material nanoestructurado poroso pertenece al grupo pentasílico de zeolitas y es uno de los catalizadores sólido-ácidos más versátiles conocido. Su estructura tridimensional es de la forma:



El tamaño de poro de la zeolita ZSM-5 (con estructura MFI, al igual que la zeolita silicalita) 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 13.



**Figura 13:** Red estructural de la zeolita ZSM-5.

La zeolita ZSM-5 tiene un rendimiento catalítico único en términos de selectividad a olefinas y de vida útil. Esto es debido principalmente a las siguientes características: (i) la acidez de los sitios catalíticos, (ii) microporos con unas dimensiones adecuadas para la inhibición de la formación de moléculas grandes (iii) una muy alta porosidad y conectividad entre los poros, que favorecen la difusión de los reactivos, productos y subproductos, y (iv) la ausencia de "jaulas" en las intersecciones de los poros [29].

## **6. USOS DE ZEOLITAS EN PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE BIOMASA**

La disponibilidad de tecnologías de conversión de biomasa a costos competitivos juega un papel crucial para la realización exitosa de la producción sostenible de combustibles y productos químicos orgánicos a partir de biomasa [17].

Por lo tanto, para ver si se pueden mejorar estos procesos, se ha investigado la acción de las zeolitas en los procesos de pirólisis y gasificación, objetivo principal del presente proyecto.

### **6.1. Pirólisis catalítica**

El método de pirólisis rápida ha recibido recientemente una consideración comercial significativa porque puede producir más del 60% de bio-oil, además de un contenido significativo de productos gaseosos valiosos y residuales. Por estas razones, el proceso de pirólisis rápida es considerado como una importante opción industrial y sostenible a partir de la cual los compuestos de hidrocarburos (gasolina y diesel) podrían producirse [19].

Como consecuencia, ha habido muchos estudios recientes sobre el papel de catalizadores de zeolita en la producción de gasolina y otros biocombustibles a partir de biomasa a través del proceso termoquímico de pirólisis rápida [17].

La zeolita ZSM-5 se ha utilizado con más frecuencia que otras zeolitas para el craqueo de la biomasa y del bio-oil. Gayubo y cols. [30] explican que la elección de esta zeolita se debe a que es un conocido catalizador de craqueo catalítico y ofrece un compromiso adecuado entre la actividad, la selectividad de forma ( $a < C_{12}$  hidrocarburos), la desactivación limitada por el coque y una alta estabilidad térmica.

La utilización de la ZSM-5 como catalizador en la pirólisis de la biomasa comparada con la pirólisis de la biomasa no catalítica, ha llevado, como explica Samolada y cols. [31] a una disminución de la concentración de los productos líquidos y un aumento de la cantidad de productos gaseosos. Esto podría esperarse porque la aplicación de estos catalizadores genera craqueo, dando lugar a una disminución de los pesos moleculares de las moléculas producidas.

Aho y cols. [32], utilizando astillas de pino, han comparado la pirólisis no catalítica (usando arena de cuarzo) y la catalítica (usando diferentes zeolitas) en un reactor de lecho fluidizado. Algunos resultados se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5:** Rendimiento a los productos (% en peso) de la pirólisis de astillas de pino sobre diferentes zeolitas a 450 ° C.

	<b>Arena de cuarzo</b>	<b>Zeolita <math>\beta</math></b>	<b>Zeolita Y</b>	<b>Zeolita Mordenita</b>	<b>ZSM-5</b>
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	25	12	20	23
<b>Tamaño de poro (nm)</b>	-	0.76×0.64, 0.55×0.55	0.74×1.18	0.70×0.65	0.52×0.57, 0.53×0.56
<b>Fracción orgánica del líquido de pirólisis</b>	27.3	15.1	9.0	17.6	20.7
<b>Agua</b>	5.4	13.9	16.7	14.4	13.0
<b>Carbón y coque</b>	15.3	21.6	23.2	19.9	14.2
<b>Gas</b>	52.0	49.5	51.1	48.1	52.1

Analizando los resultados de la tabla, se observa:

- Una disminución de la fracción orgánica del líquido de pirólisis obtenido en los experimentos en los que se usaron los catalizadores, y se muestra que la zeolita ZSM-5 dio el mayor rendimiento de la fracción orgánica en el líquido de pirólisis, en comparación con la zeolita  $\beta$ , la zeolita Y y la zeolita mordenita (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12-25).

- La formación de ácidos fue menor con la zeolita ZSM-5, pero la formación de compuestos cetónicos fue mayor que en las otras zeolitas.
- La utilización de zeolitas conllevó a la formación de hidrocarburos poliaromáticos

De acuerdo con estos datos, French y Czernik [33] demostraron que con la zeolita ZSM-5, con y sin aditivos (Ni, Ga, Fe y Co), se obtiene mejor desoxigenación de la biomasa que con otras zeolitas de poro grande. Se obtuvo un rendimiento máximo del 16 % en peso a los productos de hidrocarburos, incluyendo 3.5 % en peso de tolueno.

Sobre la base de estos estudios, se puede llevar a cabo una elección adecuada de catalizadores y condiciones de reacción, para generar, en un proceso de un solo paso, compuestos aromáticos de alta calidad adecuados para su uso como aditivos de la gasolina. Esto podría eliminar la necesidad de unidades de hidrotratamiento y de hidrocrackeo separadas que encarecen el proceso global.

Así, los catalizadores se utilizarían in-situ durante el proceso de pirólisis [24]. El proceso de pirólisis catalítica rápida se clasifica comúnmente en métodos ex-situ e in-situ [12]. En el método ex-situ, el sistema catalítico se incorpora en un reactor separado que es diferente del de pirólisis. Por lo tanto, el catalizador sólo se pone en contacto con los vapores de pirólisis del pirolizador que se convertirán en los hidrocarburos deseados. Del mismo modo, el bio-oil de la pirólisis se puede convertir en compuestos aromáticos en otro reactor con un catalizador apropiado. Por el contrario, el método de pirólisis rápida in-situ utiliza un catalizador y la biomasa como materia prima en el mismo reactor. Por lo tanto, el material del catalizador se mezcla íntimamente con el material de alimentación, mejorando así la pirólisis y procesos de craqueo debido a la mejora asociada en la descomposición de grandes fragmentos y reducción en la producción de coque. Del mismo modo, el catalizador participa en las reacciones implicadas para la conversión de compuestos oxigenados en los hidrocarburos deseados.

Debido a la complejidad del proceso y los desafíos económicos del método ex-situ, la pirólisis rápida in-situ, es actualmente objeto de intenso estudio, y por eso, se ha llevado a cabo una revisión de la literatura reciente sobre el proceso de pirólisis rápida in-situ como opción para la producción de compuestos bioaromáticos (biogasolina)

utilizando catalizadores de zeolita. Así, se ha hecho hincapié en los factores que pueden mejorar el rendimiento de bioaromaticos y la vida útil de los catalizadores utilizados, analizando las publicaciones recientes que han investigado las propiedades de las zeolitas para mejorar el rendimiento de bioaromaticos durante la pirólisis rápida in-situ.

Las zeolitas tienen muchas estructuras cristalinas diferentes y cavidades abiertas que pueden influir sobre la selectividad de forma durante las reacciones químicas. Las zeolitas tales como la chabazita y la mordenita se puede encontrar naturalmente en rocas; sin embargo, las zeolitas sintéticas tales como H-MFI (es decir, H-ZSM-5), H-BEA (es decir, H-Beta), H-FAU (es decir, HX, HY) y sus formas modificadas se emplean ampliamente para catalizar una variedad de reacciones químicas en la industria. Las propiedades de actividad, selectividad y estabilidad de las zeolitas son generalmente modificadas si se elige un método de síntesis apropiado.

Las reacciones que implican catalizadores de zeolita están generalmente influenciadas por factores clave, tales como el papel de las propiedades estructurales de la zeolita/propiedades topológicas, características de textura y acidez. Estas propiedades podrían modificarse a través de la variación del método de síntesis, la incorporación de modificador o la selección de una materia prima adecuada. Durante la pirólisis rápida, el objetivo principal de cualquier modificación debe asegurar que las propiedades de zeolita sean adecuadas para la mejora de la producción de aromáticos en la gama de la gasolina teniendo en cuenta a su vez, la protección del catalizador que se considera de gran importancia para evitar la desactivación [19]. Atendiendo a esto, se va a explicar a continuación estas características de las zeolitas y su influencia en el proceso de pirólisis de la biomasa.

- **Efecto de la topología de zeolita y propiedades texturales.**

La estructura de la zeolita y la porosidad son parámetros importantes que afectan a su actividad durante la pirólisis rápida de la biomasa como materia prima. El papel principal es mejorar la escisión de los enlaces C-S y C-C en los compuestos del bio-oil e iniciar otras reacciones que pueden producir compuestos aromáticos. En ausencia de catalizador, la descomposición de la biomasa se activa principalmente por el calor. Esto produce especies de despolimerización, normalmente a través de un mecanismo de radicales asistida. La reactividad de estas especies puede conducir a repolimerización

con la formación de compuestos sólidos o compuestos oxigenados estabilizados, incluyendo fenoles y ácidos. La incorporación de una zeolita apropiada con propiedades estructurales y texturales adecuadas inicia una serie de reacciones y reordenamientos de estas especies. La comprensión de la química de la reacción hará que sea posible determinar por qué diferentes topologías de zeolita y propiedades texturales producen diferentes rendimientos. Ciertas reacciones importantes son la producción de olefinas que incluyen deshidratación, descarboxilación y la aromatización de olefinas por el catalizador de zeolita para producir compuestos aromáticos [19].

- **Desactivación del catalizador.**

Es bien sabido que el coque se forma en muchos catalizadores en las condiciones de reacción utilizadas para la pirólisis catalítica y que esto lleva a la desactivación de este catalizador, disminuyendo el rendimiento del proceso [20]. Consecuentemente, la desactivación del catalizador durante la pirólisis rápida se asocia principalmente con la formación de coque, debido a la complejidad de reacciones que se producen durante el proceso, pero otra posibilidad es el envenenamiento de los sitios activos ácidos de Brønsted en el catalizador por los gases generados durante la reacción.

Los depósitos de carbono plantean un gran desafío para la pirólisis rápida, ya que causan la desactivación del catalizador con la desventaja de reducir la selectividad a los productos de reacción deseados. En principio, esto reduce el valor final del proceso. Sólo con el aumento de la vida útil del catalizador del 10 a 20% se podrían aumentar los ingresos de la empresa que se encarga del proceso, en cientos de millones de dólares [19].

Carlson y cols. [34] han demostrado que la formación de coque puede minimizarse usando altas velocidades de calentamiento de la biomasa con el catalizador, alta relación catalizador/alimentación y selección del catalizador apropiado. Por otro lado, Aho y cols. [32] han estudiado la naturaleza del coque formado en diferentes zeolitas mediante la disolución de la zeolita en ácido fluorhídrico y luego la disolución del coque en diclorometano. El mayor contenido de coque se obtuvo usando zeolitas Y, probablemente debido a la presencia de los poros grandes. Estos autores mostraron que el coque formado consistía principalmente en alcanos y alquenos de cadena larga lineales, que van desde  $C_{10}$  a  $C_{28}$ . El número de átomos de carbono en la cadena fue

incluso (10, 12, 14, etc.) El coque formado en la zeolita Y y la ZSM-5 también contenían alcanos  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  ramificados y alquenos lineales  $C_{30}$ , pero fueron los mismos autores los que encontraron que la regeneración de los catalizadores desactivados era posible en aire a altas temperaturas.

#### a) Influencia de la temperatura de reacción

La temperatura de reacción utilizada durante el proceso de pirólisis rápida puede afectar significativamente la naturaleza de los depósitos carbonosos y su efecto sobre la desactivación del catalizador.

Zhang y cols. [35] utilizaron furano derivado de la pirólisis de biomasa como un compuesto modelo para evaluar el efecto de la formación de coque sobre el catalizador H-ZSM-5 ( $Si/Al = 30$ ). Las conversiones de los furanos se realizaron utilizando 250 mg de catalizador de 100 a 600 °C a una velocidad espacial de  $9,08 \text{ h}^{-1}$ . Las imágenes microscópicas demostraron la naturaleza de las especies de coque depositado y revelaron cambios que se produjeron a diferentes temperaturas de reacción. A temperaturas de reacción menores de 200 °C, los materiales carbonosos utilizados fueron principalmente de un color rojizo, pero cambiaron a gris oscuro cuando las temperaturas llegaron a 300-400 °C. Además, a temperaturas de reacción más altas, se produjeron principalmente depósitos negros, lo que indica que el proceso de desactivación aumentó con la temperatura.

#### b) Influencia de la topología de zeolita y la acidez

Aunque los depósitos de carbono se generan cuando se utiliza cualquier catalizador de zeolita, sus concentraciones y efecto global sobre la estabilidad del catalizador dependen de la topología de la zeolita y sus propiedades ácidas asociadas.

Esto lo demuestran Mihalcik y cols. [36], en su estudio de conversión de maíz y lignina, con una relación de 1:5 (biomasa/catalizador), a temperaturas variables de hasta 800 °C, donde se observó que con el catalizador de la zeolita H-BEA ( $Si/Al = 25$ ) se produjeron mayores depósitos de carbono (25,5%) en comparación con el 21,2% depositado en el catalizador de la zeolita H-ZSM-5 ( $Si/Al = 23$ ). Así, los resultados mostraron que los compuestos aromáticos no fueron los únicos precursores de coque debido a que el catalizador de la zeolita H-ZSM-5 fue más selectivo para los

compuestos aromáticos (12,6%) comparado con el catalizador de la zeolita H-BEA (<10%).

En cuanto a la acidez, se observó que el aumento de la relación Si/Al del catalizador H-BEA (de 38 a 360) redujo la cantidad de depósitos carbonosos del catalizador del 28% al 18%. Una tendencia similar se observó con el sistema H-ZSM-5. El aumento de la relación Si/Al de 50 a 280, redujo la cantidad de coque del 28% al 26%, por lo que se dedujo que una elevada acidez aumenta la formación de coque.

Por lo tanto, se debe seleccionar la acidez de la zeolita y la temperatura de reacción para evitar la rápida desactivación del catalizador durante la reacción.

#### c) Influencia de depósitos de metales

La presencia de especies metálicas en la biomasa original podrían depositarse sobre la superficie de la zeolita o dentro de sus poros durante el proceso de pirólisis rápida. Esto puede causar caries en el sitio activo y bloqueo de los poros, lo que conduce a la desactivación del catalizador con el tiempo.

Recientemente, Mullen y Boateng [37] supervisaron la deposición de metales inorgánicos durante la conversión pirolítica de resinas utilizando un catalizador de H-ZSM-5. El estudio mostró que, además de la deposición de coque, las impurezas inorgánicas, tales como los metales de transición (como Fe y Cu) y elementos del grupo IA y IIA (como K, Ca y Mg) podrían depositarse sobre la superficie y dentro de los poros del catalizador, retardando la actividad pirolítica. Se observó una correlación lineal entre una cantidad creciente de depósitos de metales y una reducción de los rendimientos tanto de los compuestos oxigenados como de los compuestos aromáticos (es decir, hidrocarburos aromáticos monocíclicos) que son adecuados para la mezcla de gasolina. Además, en la reacción llevada a cabo a 500 °C, la deposición de metales inorgánicos varió. Durante los primeros minutos, el Ca se depositó en concentraciones tan altas como 2400 a 3800 ppm en comparación con las de K desde 1200 hasta 1900 ppm. Después de 21 min, la concentración de Fe llegó a 4.000 ppm, correspondiente al 42% del contenido total de Fe en la muestra. La acumulación de Cu aumentó marginalmente (es decir, 27 a 35 ppm). La actividad del catalizador de pirólisis rápida se favorece por la mejora de la acidez porque se requieren sitios ácidos fuertes y densos



para romper las fracciones pesadas, desoxigenar los compuestos oxigenados del bio-oil y aromatizar las especies más ligeras en compuestos aromáticos en el intervalo de la gasolina.

Por otro lado, y aunque la incorporación de Ga se utilizó previamente para mejorar la pirólisis de lignina con Ga/H-ZSM-5, se encontró que reduce la acidez del catalizador y modifica las rutas de reacción. Recientemente, Shwan y cols. [38] demostraron que 10-50 ppm de K podría desactivar tanto al catalizador H-BEA, como al Fe/H-BEA debido a la formación de grupos iónicos en los canales de zeolita y el intercambio de sitios activos ácidos de Brønsted con iones  $K^+$ . Banu y cols [39] también mostraron la modificación de los sitios ácidos fuertes y una reducción del tamaño de poro del catalizador que puede reducir las propiedades de la selectividad de forma. Por otra parte, la modificación con Fe crea nuevos sitios ácidos fuertes con alta susceptibilidad a la formación de coque. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas estrategias para mitigar la deposición de metales durante la reacción es muy importante para mejorar la estabilidad del catalizador y la formación de coque.

## **6.2 Gasificación catalítica.**

Actualmente, son muy pocos los gasificadores verdaderamente comerciales que operan día tras día generando gas útil a partir de biomasa. La eficiencia de gasificación de la biomasa se puede incrementar alrededor del 10% mediante el uso de catalizadores. La gasificación catalítica se lleva a cabo generalmente utilizando dos enfoques diferentes [19]:

a) En el enfoque primario, los catalizadores se mezclan con la biomasa antes de la gasificación para promover reacciones de eliminación de alquitranes dentro del gasificador. Este enfoque es el preferido ya que elimina la necesidad de limpieza de gas caliente.

b) En el enfoque secundario, los catalizadores se colocan en un reactor aguas abajo del gasificador que funciona en condiciones diferentes a las llevadas a cabo en el gasificador. Este enfoque se utiliza principalmente para el reformado de metano e hidrocarburos superiores.

Tres tipos diferentes de catalizadores, que no son zeolitas, se utilizan generalmente para la gasificación catalítica de biomasa [21]:

a) Dolomita, que es la preferida como catalizador principal ya que es barata, fácilmente desechable y puede reducir sustancialmente los alquitranes.

b) Metales alcalinos (carbonatos de Na, K y Cs y bórax), pero que como catalizadores primarios plantean serios problemas de eliminación.

c) Níquel, que es el catalizador más utilizado a nivel industrial para el reformado con vapor de agua que se utiliza principalmente para la limpieza del gas caliente.

Mediante el uso de estos catalizadores, es posible operar en un gasificador a temperatura más baja, convirtiendo la biomasa en gases combustibles (gas pobre o gas de síntesis). Sin embargo, estos gases combustibles siguen conteniendo algunas impurezas a pesar de haberse producido la reducción simultánea de éstas en un grado significativo al utilizar los catalizadores. Entre las impurezas que puede contener este gas de síntesis se encuentran partículas, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, metales alcalinos y alquitranes. La presencia de alquitranes y metano en el gas de síntesis resultante son dos graves preocupaciones de la gasificación de la biomasa que restringen su aplicación para la generación de energía solamente [17]. Además, la presencia de alquitranes en el gas de síntesis afecta a la eficiencia de gasificación y causa el bloqueo y el ensuciamiento de los equipos del proceso. Por otro lado, la presencia de metano hace que el gas de síntesis sea inadecuado como materia prima para la síntesis de Fisher-Tropsch (FTS) [19].

De entre todas estas impurezas, los alquitranes se han identificado como un reto importante en el proceso de gasificación. Los alquitranes son una mezcla compleja de hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) que tienen pesos moleculares más altos que el benceno. Pueden ir desde un compuesto de un solo anillo, fenol, a uno de seis anillos. La acumulación de estos puede causar bloqueos, obstrucción, corrosión, y la desactivación del catalizador, lo que puede ocasionar problemas de operación y de mantenimiento. Además, la naturaleza carcinógena del alquitrán representa un riesgo para el medio ambiente por lo que es necesario reducir su impacto. Por lo tanto, la

eficiencia global del proceso de gasificación en términos de energía, puede mejorarse al convertir los alquitranes en gases combustibles asegurando un combustible económico y la utilización efectiva del gas [40].

La eliminación de alquitranes se puede clasificar en tres categorías generales, que son la categoría física, la térmica, y la catalítica. Sin embargo, la eliminación del alquitrán mediante catalizadores ha recibido mucha atención porque los alquitranes pueden ser craqueados o reformados en componentes gaseosos, aumentando la eficiencia global del proceso de gasificación. Un grupo de materiales que tienen el potencial para eliminar los alquitranes son los catalizadores del craqueo catalítico (FCC, del inglés “fluidized catalytic cracking”). Las zeolitas pertenecen a esta clase de catalizadores. Sin embargo las investigaciones que se han llevado a cabo en este campo son muy limitadas [40]. Aun así Herguido y cols. evaluaron el uso de zeolitas en un gasificador de lecho fluidizado y encontraron que el alquitrán se redujo de  $78 \text{ g/m}^3$  a  $9 \text{ g/m}^3$ , con la regeneración continua del catalizador. Por otro lado, Dou y cols. encontraron conversiones del 1-metil-naftaleno de más del 95% con zeolita Y a  $550^\circ\text{C}$  y una velocidad espacial del gas de  $3000 \text{ h}^{-1}$ . Sin embargo, su análisis del gas producido no incluye los compuestos craqueados como compuestos aromáticos inferiores o aromáticos de alquilo, que se consideran alquitranes. Las ventajas de las zeolitas sobre los catalizadores amorfos están relacionadas con su acidez, mejor estabilidad térmica/hidrotérmica, mejor resistencia a compuestos de nitrógeno y de azufre, tendencia a la baja formación de coque y fácil regeneración. Las otras ventajas de las zeolitas, son sus precios relativamente bajos y la experiencia adquirida usando estos catalizadores en las unidades de FCC, la cual ofrece una visión más práctica. Sin embargo, la principal desventaja de estos catalizadores es la rápida desactivación causada por la formación del coque. [40]

Considerando las ventajas de utilizar zeolitas y teniendo en cuenta que los catalizadores basados en metales de transición (grupo VIII) como el Ni (metal más utilizado para aplicaciones de reformado de vapor de agua debido a razones económicas y a que también tiene una actividad relativamente alta en comparación con Co, Pt, Ru, y Rh) son buenos catalizadores de reformado con vapor de agua y seco, se ha llevado a cabo un estudio donde se investiga el uso de la combinación del Ni y zeolitas (catalizador de Ni soportado en zeolitas) como un catalizador potencial para la

eliminación de alquitrán [40]. Para facilitar este estudio, en primer lugar, se ha elegido naftaleno como el compuesto modelo de alquitrán debido a que es uno de los compuestos más estables del alquitrán. En segundo lugar, se han preparado, caracterizado y probado zeolitas con soporte de níquel teniendo en cuenta su eficiencia en el reformado de alquitranes. Y por último, se han llevado a cabo experimentos con  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con Ni soportado para su comparación, ya que la sílice-alúmina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un soporte del catalizador muy común. Las características del estudio a tener en cuenta son:

- **Preparación del catalizador**: Las zeolitas disponibles en el mercado se han obtenido del Zeolyst Internacional, Pennsylvania, y sus propiedades se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6:** Propiedades de los catalizadores.

Catalizador	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Tamaño de poro (Å)	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Si/Al	28		381
Na-Chabacita	4.0	4.1	520
ZSM5	24	5.5	425
Zeolita $\beta$	25	6.7	680
Zeolita Y-5.2	5.2	8.0	750
Zeolita Y-30	30	8.0	750
Zeolita Y-80	80	8.0	780

La chabacita se obtiene a partir de Zeox Mineral Materials Corporation, Tucson, Arizona, y las Ni-zeolitas (7,5% Ni/ZY-5.2, 7,5% Ni/ZY-30, 7,5% Ni/ZY-80, 7,5% Ni/Si-Al, 7,5% de Ni/Chabacita) se han preparado por la técnica de impregnación húmeda. La cantidad deseada de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se disuelve en agua desionizada, para la cual se añade la zeolita, y después, se agita continuamente la

disolución y se calienta a 105 °C hasta que todo el agua se evapora. El catalizador se seca durante una noche en una estufa a 110 °C y, después del secado, el catalizador se calcina en presencia de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 550 °C manteniendo esa temperatura durante 2 h. Los catalizadores calcinados se preparan con tamaños de partícula apropiados para evitar las limitaciones de la transferencia de masa interna.

- **Condiciones experimentales y fórmulas:** La eficacia catalítica de la eliminación del alquitrán utilizando zeolitas y Ni-zeolitas se ha investigado probando diferentes tipos de zeolitas (ZSM5, ZY, Z $\beta$ , y chabazita) para evaluar su actividad hacia la eliminación del naftaleno. Además, el efecto de la acidez de las zeolitas sobre la conversión del naftaleno se ha evaluado mediante la zeolita ZY con diferentes proporciones de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (que van de 5,2 a 80). Estos experimentos se han llevado a cabo a 750 °C, con una proporción de vapor de agua/carbono (S/C, del inglés “stream to carbon”) de 5, una velocidad espacial del gas (GHSV, del inglés “gas hourly space velocity”) de 12800 h<sup>-1</sup>, y una carga de naftaleno, de 12 g/m<sup>3</sup>. Además, se probaron las Ni-zeolitas (7,5% Ni/ZY-5,2, 7,5% Ni/ZY-30, 7,5% Ni/ZY-80, y 7,5% de Ni/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para la actividad de conversión del naftaleno en un rango de temperaturas desde 550 °C a 750 °C, en las mismas condiciones ((S/C) = 5, (GHSV) = 12800h<sup>-1</sup>, y una carga de naftaleno = 12 g/m<sup>3</sup>) A pesar de que la eliminación del alquitrán es más favorable a temperaturas más altas, los estudios se han limitado a 750 °C teniendo en cuenta la estabilidad térmica de las zeolitas. La estabilidad térmica de las zeolitas es muy variable, desde 700 °C para zeolitas con bajo contenido en sílice hasta 1300 °C para zeolitas altamente silíceas. Las conversiones del naftaleno, la relación S/C y la GHSV se han calculado mediante las siguientes fórmulas (1), (2) y (3):

$$\text{Conversión del naftaleno (\%)} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$\frac{S}{C} = \frac{\text{moles de agua}}{[\text{moles de carbono}]_{\text{naftaleno}}} \quad (2)$$

$$\text{GHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{V_o}{V} \quad (3)$$

Donde:

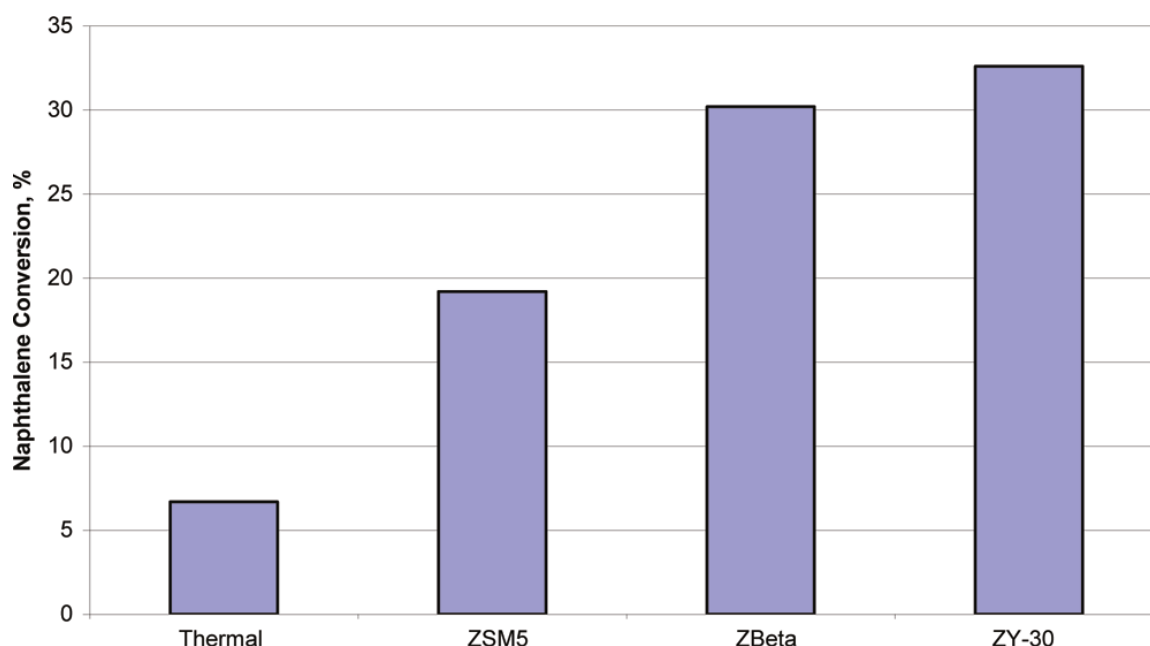
- $C_{in}$  es el caudal másico de naftaleno que entra en el reactor, mg/min;
- $C_{out}$  es el caudal másico de naftaleno que sale del reactor, mg/min;
- $V_o$  es el caudal volumétrico de la mezcla de gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ) a STP,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;
- $V$  es el volumen del lecho del catalizador,  $\text{m}^3$ .

## • Resultados y Discusión

### a) Actividad catalítica de zeolitas

Los estudios de conversión de naftaleno se han realizado con diferentes tipos de zeolitas (cuyas propiedades se muestran en la tabla 6) a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , con (S / C) de 5, una (GHSV) de  $12\ 800\ \text{h}^{-1}$ , y una carga de naftaleno de  $12\ \text{g}/\text{m}^3$ . La figura 15 muestra la actividad de las zeolitas hacia la conversión de naftaleno en comparación con el craqueo térmico. La actividad catalítica de las zeolitas se atribuye a la naturaleza ácida de las zeolitas, la cual ayuda en la conversión del naftaleno tal y como se muestra en la ecuación 4:



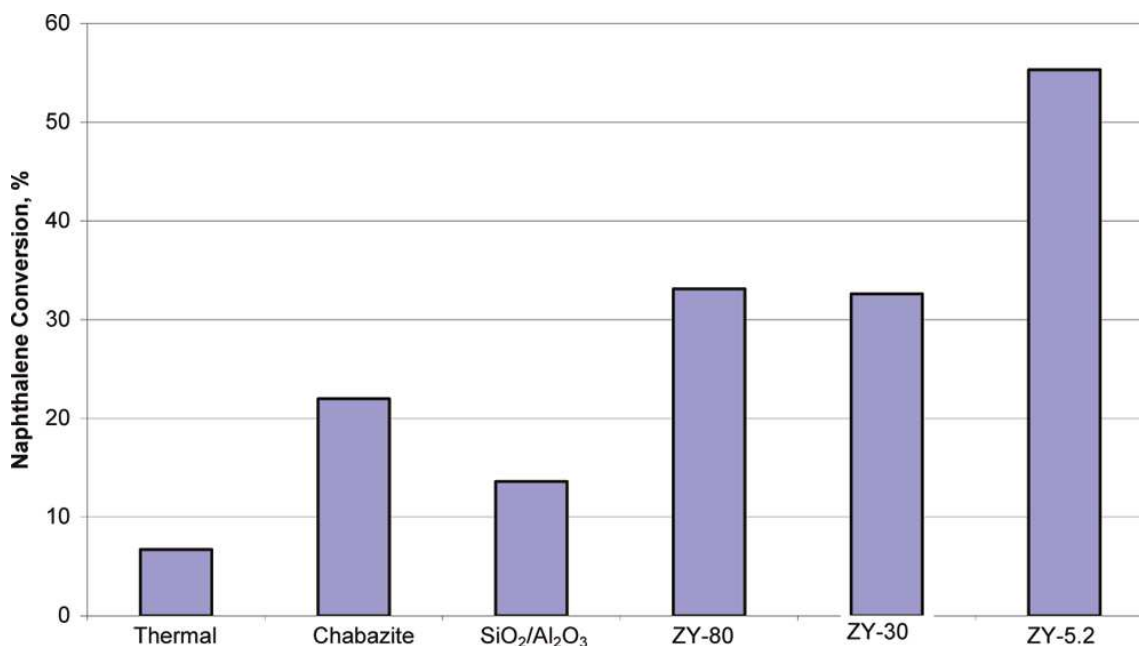


**Figura 14:** Conversión del naftaleno con zeolitas (T, 750 °C; S/C, 5.0; GHSV, 12800 h<sup>-1</sup>; carga naftaleno, 12 g/Nm<sup>3</sup>).

Se muestra que la zeolita ZY-30 tiene la mejor actividad hacia la conversión del naftaleno seguida de las zeolitas Zβ y ZSM5, con conversiones de 32, 30 y 19%, respectivamente. Esta disminución en la actividad se puede atribuir a la variación de tamaños de poros y la superficie de las zeolitas. La superficie externa de zeolitas es muy baja, aproximadamente 1-2%, en comparación con la superficie de poros interna. Por lo tanto, la mayoría de los sitios activos disponibles están presentes en los poros de la zeolita. En la tabla 6, se puede ver que el tamaño de los poros de la zeolita ZSM5 es de 5,5 Å en comparación con ZY-30, que tiene un tamaño de poro de 8 Å. El tamaño de la molécula de naftaleno estimado por cálculos de orbitales moleculares fue de 4.9-6.8 Å. Dado que el tamaño de la molécula de naftaleno es más grande que el tamaño de los poros de la zeolita ZSM5, es muy difícil que la molécula de naftaleno se difunda en los poros de la zeolita ZSM5. Por lo tanto, las moléculas de naftaleno tienen restringido el acceso a los sitios activos disponibles dentro de los poros de la zeolita, disminuyendo su actividad. Por el contrario, la zeolita ZY-30 tiene un tamaño de poro de 8 Å, que permite al naftaleno difundirse en los poros de la zeolita, incrementando la conversión de naftaleno. Además, la superficie específica de la zeolita ZSM5 (425 m<sup>2</sup>/g) es menor que la de las zeolitas Zβ (680 m<sup>2</sup>/g) y ZY-80 (780 m<sup>2</sup>/g). Cuanto más baja es la superficie específica, menor será el número de sitios activos. Por lo tanto, la actividad de la zeolita ZSM5 podría haber sido menor que la de las zeolitas Zβ y ZY-80.

b) Efecto de la acidez de la zeolita en la conversión de naftaleno.

El efecto de la acidez de la zeolita en la conversión del naftaleno se muestra en la Figura 16. Un aumento en la proporción  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  corresponde a una disminución en la acidez. Por lo tanto, ZY-5.2 con un  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5.2 es más ácida en comparación con el ZY-80 con un  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80.



**Figura 15:** Efecto de la acidez de la zeolita en la conversión del naftaleno.

Se observa que la zeolita ZY-5.2 tiene la mayor actividad y el  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  la menor actividad hacia la conversión de naftaleno. Esto puede ser debido a la mayor acidez de las zeolitas en comparación con el  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo. Los catalizadores de zeolita son más activos que los catalizadores amorfos debido a su mayor acidez. Además, se puede ver que la conversión de naftaleno aumenta de 33 a 55%, con una disminución de la  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  desde 80 a 5,2. Este aumento puede volver a atribuirse a la mayor acidez de la zeolita ZY-5.2 en comparación con la ZY-80. Sin embargo, la conversión de naftaleno utilizando Na-chabazita con un  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4,0 fue inferior a la de la ZY con un  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80. Esto puede deberse a la presencia de sodio, que neutraliza los sitios ácidos en la chabazita. Así, un aumento en la acidez de las zeolitas aumenta la actividad del catalizador, mientras que disminuye su resistencia a la formación de coque. La figura 17 muestra una fotografía de las muestras del catalizador después de la reacción para ZY-80, ZY-30, y ZY-5.2. La intensidad de la oscuridad se



incrementó desde la ZY-80 hasta la ZY-5.2. Esto puede deberse a un aumento en la formación de coque con un aumento en la acidez del catalizador.



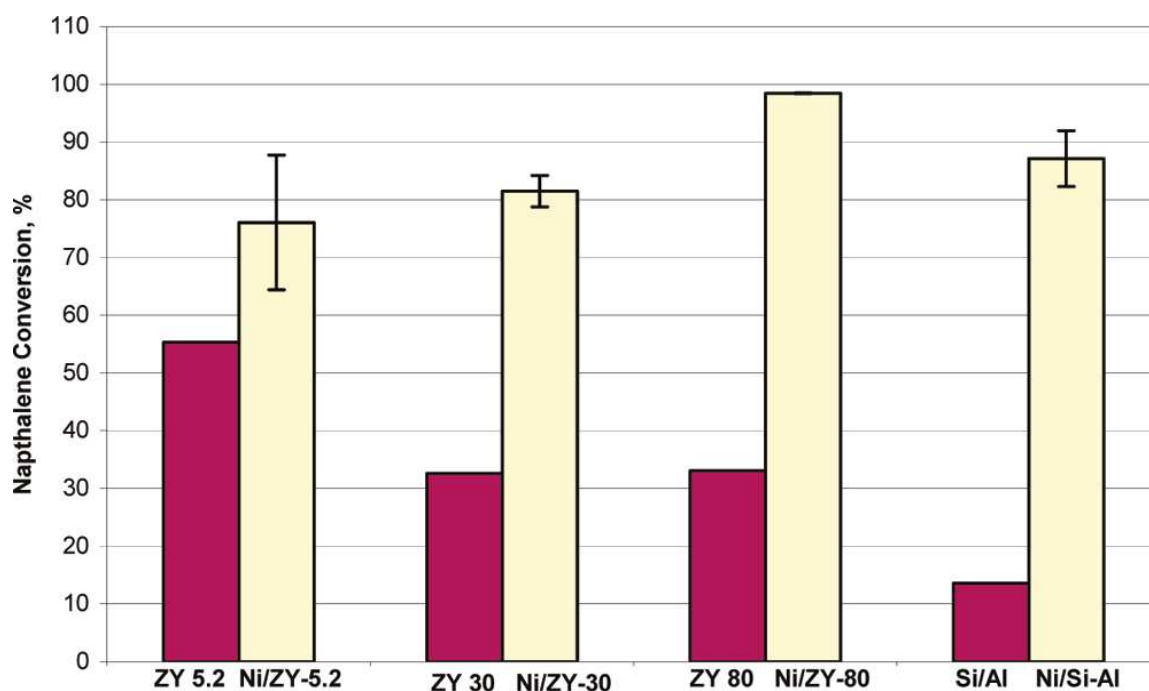
**Figura 16:** Muestras del catalizador obtenidas tras la reacción para ZY-80, ZY-30, y ZY-5.2.

c) Actividad catalítica de níquel soportado en las zeolitas.

Para evaluar la actividad catalítica hacia la conversión del naftaleno se comparan la zeolita Ni-ZY con diferentes relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y la zeolita ZY, y se observa que las Ni-zeolita tienen una mejoría significativa en la actividad hacia la conversión del naftaleno para todas las zeolitas, que las zeolitas que no contenían níquel, tal como muestra la Figura 18.

La conversión del naftaleno, mejora significativamente del 13 al 87% y del 33 al 98% para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y ZY-80, respectivamente, con la impregnación de níquel. El mejor comportamiento del níquel soportado en zeolitas se atribuye a la actividad de reformado con vapor de agua y seco del níquel impregnado como se muestra en las ecuaciones 5 y 6.





**Figura 17:** Conversión del naftaleno con zeolitas y Ni/zeolitas

Por otro lado, se observa que al disminuir la acidez de las Ni-zeolitas su actividad aumenta (conversiones de naftaleno del 78 y 99% para Ni/ZY-5.2 y Ni/ZY-80, respectivamente). En contraste, la actividad de las zeolitas disminuye con una disminución de la acidez. Esta anomalía se puede atribuir a la formación de coque en la superficie del catalizador, la cual aumenta al aumentar la acidez, como se explicó anteriormente, y por eso, como Ni/ZY-5.2 es más ácida, la capacidad de formación de coque es mayor en comparación con la Ni/ZY-80. La Tabla 7 muestra la cantidad de coque depositada en los diferentes catalizadores.

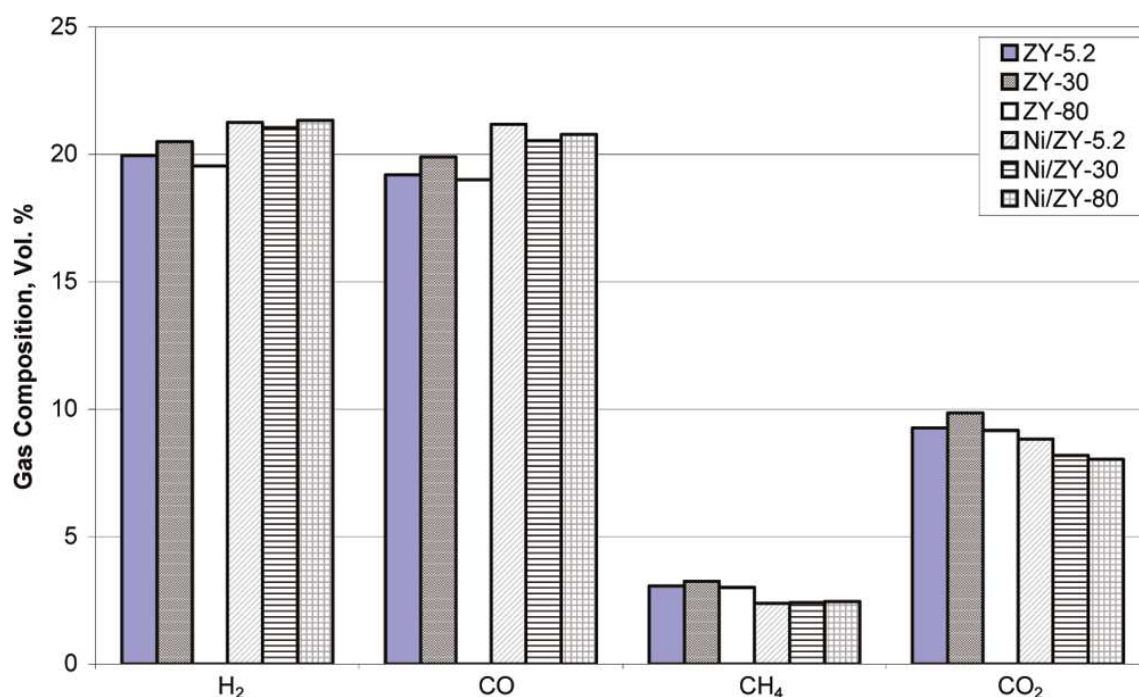
Se puede observar que el coque depositado aumenta de 0,72 a 2,62% al aumentar la acidez de las zeolitas con Ni soportado. La formación de coque desactiva el catalizador, actúa sobre los sitios activos de níquel y los sitios ácidos y bloquea los poros de las zeolitas. Por lo tanto, la actividad de las zeolitas de Ni hacia la conversión del naftaleno disminuyó al aumentar la acidez. La otra razón para la disminución de la actividad de las zeolitas de Ni con un aumento de la acidez, puede ser debido a la degradación térmica y/o formación de aluminatos de níquel inactivo. La desactivación del catalizador por la degradación térmica es el resultado de la pérdida de superficie catalítica y/o el crecimiento de partículas de níquel, que ocurre a altas temperaturas (> 500 °C). La estabilidad térmica de las zeolitas tiende a aumentar con un aumento en la

relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, el orden creciente de la estabilidad térmica de las zeolitas probadas es  $\text{Ni/ZY-80} > \text{Ni/ZY-30} > \text{Ni/ZY-5.2}$ . Debido a que Ni/ZY-80 es térmicamente más estable que Ni/ZY-5.2, la actividad de la primera podría ser mayor hacia la conversión del naftaleno. Además, la transformación de la fase activa del níquel a una fase de aluminato de níquel inactivo podría contribuir a una pérdida de actividad del catalizador. Puesto que el contenido de alúmina de Ni/ZY-5.2 es mayor que el de Ni/ZY-80, la probabilidad de formación de una fase de aluminato de níquel inactivo es mayor. Esto podría ser otra razón de la menor actividad catalítica de Ni/ZY-5.2 en comparación con Ni/ZY-80.

**Tabla 7:** Cantidad de coque depositada en los diferentes catalizadores a 650 y 750 °C.

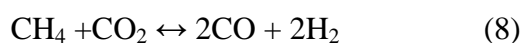
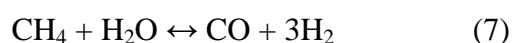
	Análisis del coque	
	Coque depositado %	
Catalizador	650°C	750 °C
7.5% Ni-ZY 5.2	8.93%	2.62%
7.5% Ni-ZY 30	7.74 %	1.21%
7.5% Ni-ZY 80	8.43%	0.86%
7.5% Ni-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.30%	0.72%

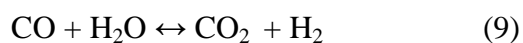
La composición del gas de salida con las distintas zeolitas probadas se presenta en la Figura 19.



**Figura 18:** Composición del gas de salida con las distintas zeolitas

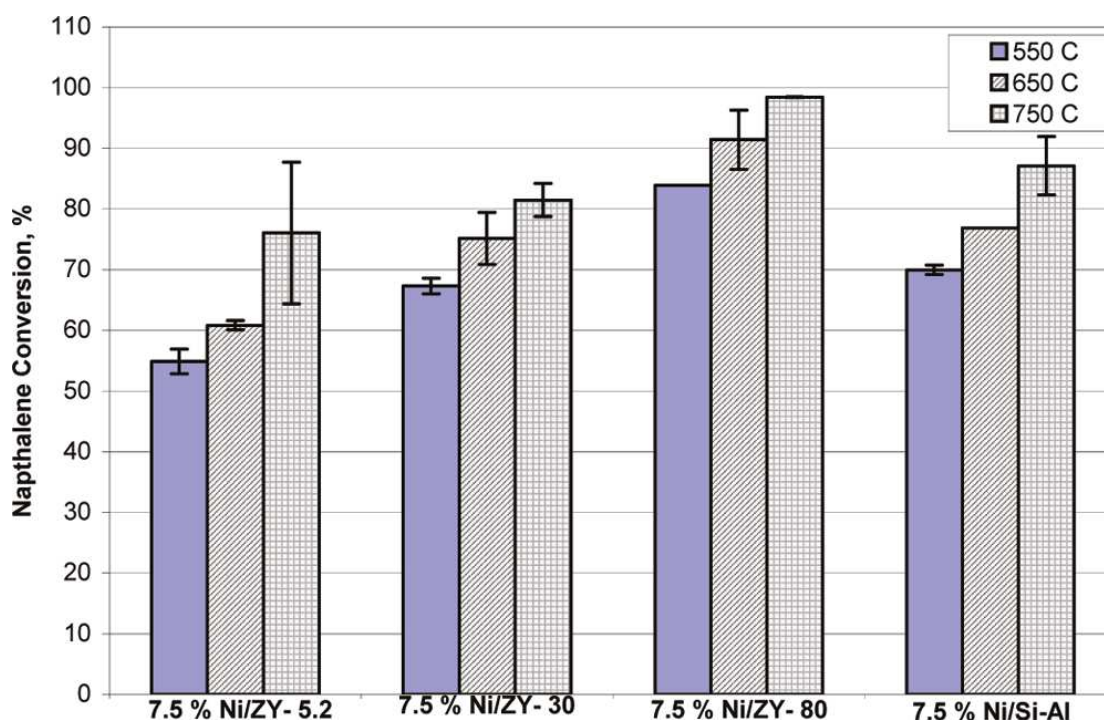
Las variaciones en la composición del gas de salida se debe a varias reacciones favorecidas termodinámicamente y que se producen en serie y/o paralelo. La Figura 19 muestra que el contenido de H<sub>2</sub> y CO es mayor para las Ni/zeolitas (H<sub>2</sub>, 21 a 21,3%, CO, 20,5-21,2) en comparación con las zeolitas (H<sub>2</sub>, 19,5-20,5%; CO, 19-19,9%). Este aumento en el contenido de H<sub>2</sub> y de CO se atribuye a la presencia de níquel metálico en las zeolitas. Debido a que el Ni es un buen catalizador de reformado, las conversiones de naftaleno aumentan para las zeolitas con Ni. El aumento de la conversión del naftaleno a través de las ecuaciones 5 y 6 podría haber aumentado el contenido de CO y de H<sub>2</sub> del gas de salida. Además, se observa una disminución en la composición de metano y de CO<sub>2</sub> usando Ni/zeolitas en comparación con zeolitas que no contienen níquel. Esta disminución podría atribuirse al reformado de metano y la reacción del intercambio de agua (WGS, del inglés “water gas shift”) como se muestra en las ecuaciones 7, 8 y 9.





d) Efecto de la temperatura del lecho de catalizador.

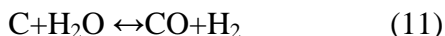
Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la conversión de naftaleno se realizan experimentos con níquel soportado sobre zeolitas a una temperatura de 550-750 °C, con una relación S/C de 5, una GHSV de 12 800 h<sup>-1</sup>, y una carga de naftaleno de 12 g/m<sup>3</sup>. La figura 20 muestra el efecto de la temperatura sobre las diferentes zeolitas probadas.



**Figura 19:** Efecto de la temperatura sobre la conversión del naftaleno

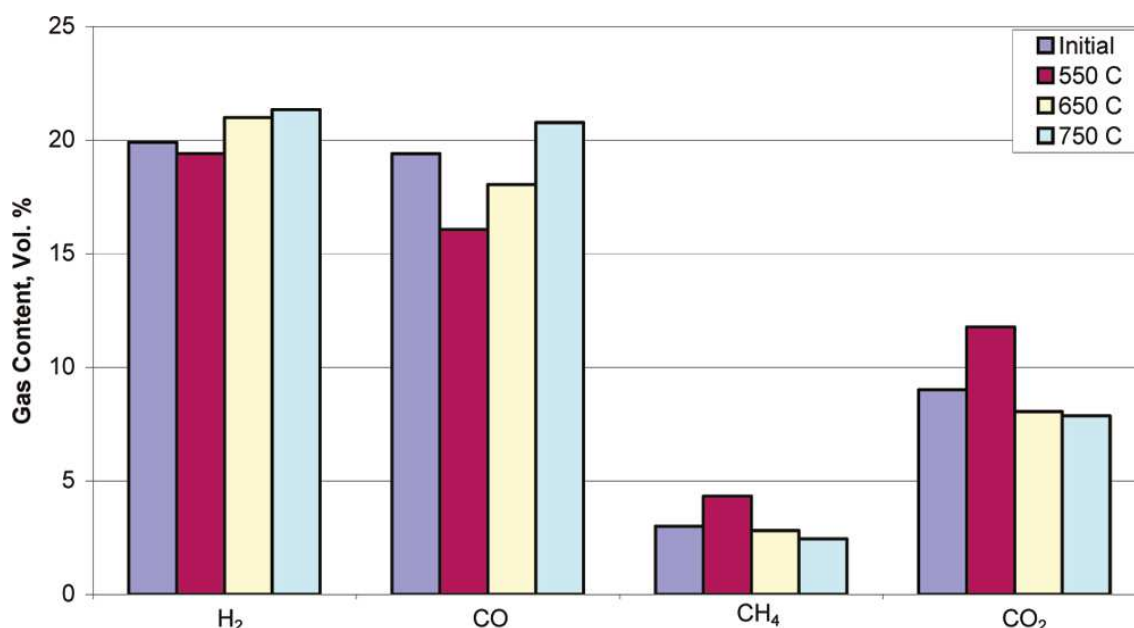
Como se muestra en la figura 20, la conversión de naftaleno aumenta desde 55 a 76 % con Ni / ZY- 5.2 y desde 84 a 99% con Ni / ZY- 80, al aumentar la temperatura desde 550 hasta 750 °C. Esto se atribuye a que el reformado con vapor de agua es termodinámicamente favorable a temperaturas más altas. También, el envenenamiento de los sitios activos debido a la formación de coque sobre el catalizador tiene una

influencia sobre las conversiones de naftaleno como muestra la Tabla 7. Así, la cantidad de coque depositado sobre el catalizador disminuye al aumentar la temperatura de 650 a 750° C para todos los catalizadores ensayados. Esto puede deberse a las reacciones que se muestran en las ecuaciones 10 y 11. La reacción de coque con el agua y el CO<sub>2</sub> es termodinámicamente más favorable a mayor temperatura , produciendo CO y H<sub>2</sub>.



La Figura 21 presenta el efecto de la temperatura sobre la composición del gas para el experimento realizado con 7,5 % Ni/ZY-80. Las reacciones termodinámicamente favorables que se producen en serie o simultáneamente pueden contribuir a los cambios en las composiciones de gases de salida. Como se muestra en la figura, a 550 °C, una disminución en el contenido de H<sub>2</sub> y CO corresponde con un aumento de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Esta variación podría ser debida a una serie de reacciones termodinámicamente favorables que tienen lugar simultáneamente. Además, a las temperaturas más bajas (550 °C), la metanación está termodinámicamente favorecida, como se muestra en la ecuación 12, aumentando el contenido de metano de la corriente de gas de salida, mientras se consume CO e H<sub>2</sub>. Este incremento del contenido del CO<sub>2</sub> se atribuye a la reacción WGS, como se muestra en la ecuación 9. A medida que la temperatura aumenta de 550 a 750 °C, el contenido de H<sub>2</sub> y de CO aumenta, con una disminución de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Esta disminución de metano podría ser debida al reformado de metano, como se muestra en las ecuaciones 7 y 8. Además, la reacción reversible de WGS que es más favorable por encima de 675 °C, podría haber contribuido a un aumento de CO, con la disminución correspondiente del contenido de CO<sub>2</sub>.

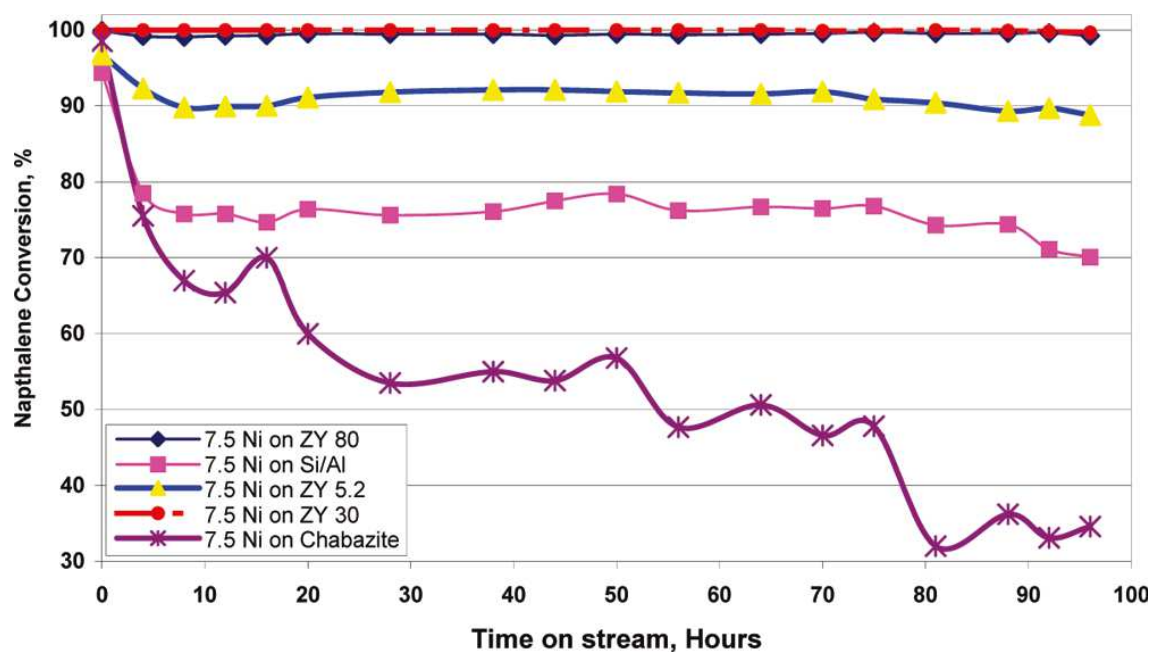




**Figura 20:** Efecto de la temperatura en la composición del gas (catalizador, 7.5% Ni/ZY-80; S/C, 5.0; GHSV, 12 800 h<sup>-1</sup>; carga de naftaleno= 12 g/Nm<sup>3</sup>).

#### e) Actividad catalítica a largo plazo

Para evaluar la actividad catalítica a largo plazo para la conversión de naftaleno se han realizado pruebas con diferentes catalizadores para un período de 97 h. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Figura 22, donde se observa que el Ni/ZY- 80 tiene la mejor actividad, con conversiones de naftaleno de 99,7 %, mientras que la Ni/Chabazita tiene la menor conversión de naftaleno (34.6 %). Como se muestra en la figura, el orden decreciente de la actividad de los catalizadores ensayados es Ni / ZY- 80  $\approx$  Ni / ZY- 30 > Ni / ZY-5.2 > Ni / Si- Al > Ni / Chabazita . La menor actividad de Ni/ZY- 5.2 podría ser debida a su alta acidez en comparación con otras zeolitas. Además, se ha deducido que la disminución de la actividad se asocia con la deposición del coque y una pérdida del área de superficie activa. [40]



**Figura 21:** Conversión del naftaleno con el tiempo. Actividad catalítica a largo plazo  
(T, 750 ° C; S/C, 5; carga de naftaleno, 12 g/m<sup>3</sup>; GHSV, 12 800 h<sup>-1</sup>)



## **7. CONCLUSIONES**

El uso de la energía procedente de la biomasa es una buena alternativa para cumplir con los objetivos medioambientales de usar el 20% de fuentes de energía renovables en el consumo de energía y el 10% de biocombustibles en el consumo de combustibles en el transporte debido a su carácter renovable y su gran disponibilidad.

La biorrefinería ofrece grandes oportunidades para producir una elevada variedad de combustibles y productos químicos a partir de la biomasa. La gasificación de biomasa proporciona una vía para producir combustibles y productos químicos orgánicos a través del gas de síntesis. La gasificación de biomasa sin embargo parece ser económicamente inviable debido a la gran inversión de capital. La gasificación catalítica es una alternativa potencial con mayor eficiencia. La pirólisis rápida es un proceso de conversión termoquímica prometedor de LCB debido a su simplicidad, las inversiones de capital bajas y la viabilidad económica a pequeña escala.

Para hacer más rentables los procesos de pirólisis y gasificación de biomasa para convertirla en biocombustibles, se sintetizan y modifican materiales sólidos (zeolitas) con poros y cavidades del tamaño de las moléculas reactivas, y que pueden actuar como tamices moleculares, que pueden ser diseñados y son capaces de convertir la biomasa en combustibles líquidos y en productos químicos de manera activa y selectiva. La aplicación de las zeolitas en el campo de la biomasa como catalizadores tipo ácido Bronsted o Lewis y como catalizadores redox es todavía limitada. Sin embargo, el hecho de que se puedan preparar catalizadores zeolíticos con centros activos bien definidos y con polaridad controlada (desde materiales hidrófobos a materiales hidrófilos) hace de las zeolitas y, en general de los tamices moleculares, materiales especialmente interesantes en este campo.

El uso de catalizadores en la pirólisis de la biomasa produce cambios en la composición de los productos. Las propiedades ácidas y las estructuras de los poros de los catalizadores determinan los productos obtenidos. Las zeolitas ZSM-5 son las más prometedoras, ya que generan una mezcla orgánica líquida con gran parte de compuestos aromáticos que podría ser utilizada como combustible.

En cuanto a la gasificación de la biomasa, algunas investigaciones se han llevado a cabo para evaluar las zeolitas en la eliminación del alquitrán. A partir de ellas se ha podido deducir y demostrar que con el uso de zeolitas, se puede reducir el alquitrán producido, con la regeneración continua del catalizador. La zeolita Y tiene mejor actividad hacia la conversión de naftaleno comparada con la Z $\beta$  y la ZSM5. La alta actividad de la zeolita Y se atribuye a su relativo gran tamaño de poro comparado con la Z $\beta$  y la ZSM5. La ZY-5.2 tiene mayor actividad hacia la conversión del naftaleno comparado con la ZY-30 y la ZY-80. La alta actividad de la ZY-5.2 se atribuye a su mayor acidez. Además, si se usa Ni soportado en estos catalizadores, el rendimiento del proceso es mejor. Los catalizadores de níquel soportado sobre zeolita, tienen una altísima actividad hacia la eliminación de alquitranes comparado con las zeolitas. Ni/ZY-80 tiene la mejor actividad entre los catalizadores probados, con conversiones de más del 99.5%. Esta superior actividad del Ni/ZY-80 se atribuye a la actividad del Ni y la naturaleza ácida del soporte de la zeolita.

Así, queda demostrado mediante el análisis de investigaciones sobre zeolitas en procesos de conversión de la biomasa, objetivo de este proyecto, que mediante el uso de zeolitas es posible substituir procesos menos eficientes, peligrosos o contaminantes por otros mucho más compatibles con los criterios de sostenibilidad y medio ambiente.

## **8. REFERENCIAS:**

- [1] Informe APPA. Energías renovables. La energía en España (2012): <http://www.appa.es/01energias/01espana.php>
- [2] Varela, D. Análisis de la situación actual del aprovechamiento de la biomasa para producción de electricidad en España, Proyecto fin de carrera ingeniería industrial, Universidad Carlos III de Madrid (2013)
- [3] <http://www.todosbiomasa.com>
- [4] del Prado M. Biorrefinerías: Situación Actual y Perspectivas de Futuro GENOMA ESPAÑA/CIEMAT. (2008)
- [5] Corma, A. Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial. ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura CLXXXVII EXTRA (2011) 83-102.
- [6] World Energy Council. <http://www.worldenergy.org> (consultada en agosto de 2015)
- [7] Directiva 2001/77/CE sobre Promoción de electricidad producida por fuentes de energías renovables en el mercado interno de electricidad. Parlamento Europeo y Consejo. 2001.
- [8] Directiva 2003/30/CE relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Parlamento Europeo y Consejo. 2003.
- [9] Especificación Técnica CEN/TS 14588: “Biocombustibles sólidos - Terminología, definiciones y descripciones”. Comité Europeo de Normalización de Biocombustibles Sólidos, CEN 335, 2003.
- [10] Appendix A –Definition of Biomass *Biomass Gasification and Pyrolysis* (2010) 325-326

[11] Orozco L., Transposición del epóxido de  $\beta$ -pineno en mirtanal usando catalizadores ácidos alternativos al empleo de zeolitas  $\beta$  sustituidas con Zr y Sn. Trabajo fin de máster Universidad de Valencia (2012)

[12] Machado C., Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe (2010)

[13] Moragues, J. y Rapallini, A. Proyecto energético, Energías renovables, nuevas fuentes: energía de la biomasa 18-21

[14] Gonzalez, M.G., Melguizo, D.F.J. Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización mediante algoritmos basados en nubes de partículas. Tesis doctoral (2008) 74-75

[15] Biomasa-La Energía de la naturaleza( BIOPLAT), youtube (2014)

[16] Romero, A. Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp) Vol. 104, (2010) 331-345.

[17] Sunil k. Maity. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: PartII Renewable and Sustainable Energy Reviews 43 (2015) 1446–1466.

[18] Veses A. Mejora catalítica de biocombustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica. Proyecto de Ingeniería y Arquitectura Universidad de Zaragoza (2014)

[19] Galadima A., Muraza O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production. Energy Conversion and Management 105, (2015), 338–354.

[20] Bulusheva D. A., Ross, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. Catalysis Today 171 (2011) 1– 13

[21] Bilbao Duñabeitia, R. Aprovechamiento termoquímico de la biomasa, Curso Fronteras de la Energía, Universidad de Zaragoza (2009)

[22] A.V. Bridgwater, The future for biomass pyrolysis and gasification: status, opportunities and policies for Europe, [http://ec.europa.eu/energy/renewables/studies/doc/bioenergy/2002report\\_p536.pdf](http://ec.europa.eu/energy/renewables/studies/doc/bioenergy/2002report_p536.pdf), 2002

[23] Zornoza B. Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza (2011)

[24] Kubicka, D., Kikhtyanin, O. Opportunities for zeolites in biomass upgrading—Lessons from the refining and petrochemical industry. *Catalysis Today* 243 (2015) 10–22.

[25] Baerlocher, C.; McCusker, L. B. Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.

[26] Ravenelle R.M., Shubler F., D'Amico A., Danilina N., van Bokhoven J.A., Lercher J.A., Jones C.W., Sievers C., Phys J., Stability of Zeolites in Hot Liquid Water *Chem. C* 114 (2010) 19582-19595.

[27] Lutz W., Gessner R., Bertram I., Pitsch R., Fricke R., Hydrothermally resistant high-silica Y zeolites stabilized by covering with non-framework aluminum species *Microporous Mater* 12 (1997) 131-139

[28] Resasco D.E., Zapata P.A., Faria J., Ruiz M.P., Jentoft R.E., Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8570-8578.

[29] Veses Roda A. Mejora catalítica de biocombustibles líquidos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica Trabajo Fin de Máster de la Universidad de Zaragoza (2014) 6-8

[30] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Energy Fuels* 18 (2004) 1640.

[31] Samolada M.C., Papafotica A., Vasalos I.A., *Energy Fuels* 14 (2000) 1161.

[32] Aho, A., Kumar N., Eranen K., Salmi T., Hupa M, Murzin, D.Y. *Fuel* 87 (2008) 2493.

- [33] French R., Czernik S., Fuel Process. Technol. 91 (2010) 25.
- [34] Carlson T.R., Tompsett G.A., Conner W.C., Huber G.W., Top. Catal. 52 (2009) 241.
- [35] Zhang H., Shao S., Xiao R., Shen D., Zeng J., Characterization of coke deposition in the catalytic fast pyrolysis of biomass derivatives, Energy fuels 28 (2013) 52-57.
- [36] Mihalczic D.J., Mullen C.A., Boateng A.A., Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, J Anal Appl Pyrol 92 (2011) 224-232
- [37] Mullen C.A., Boateng A.A., Accumulation of inorganic impurities on HZSM-5 zeolites during catalytic fast pyrolysis of switchgrass. Ind Eng Chem Res 52 (2013) 17156-17161.
- [38] Shwan S., Jansson J., Olsson L., Skoglundh M., Chemical deactivation of H-BEA and Fe-BEA as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts-effect of potassium. Appl Catal B: Environ (2015) 166-167: 277-286.
- [39] Banu M., Lee Y.H., Magesh G., Lee J.S. Isopropylation of naphthalene by isopropanol over conventional and Zn- and Fe-modified USY zeolites. Catal Sci Technol 4 (2014) 120-128.
- [40] Reddy Buchireddy P., Mark Bricka R., Rodriguez J., Holmes W. Biomass Gasification: Catalytic Removal of Tars over Zeolites and Nickel Supported Zeolites. Energy and Fuels 24, (2010), 2707–2715

# ***Anexos***

## **ANEXO 1: Protocolo de Kioto**

El protocolo de Kioto sirve de contexto para el desarrollo de las energías renovables como la biomasa, y para comprender la situación particular de España dentro de él.

En la firma del Protocolo de Kioto por la Europa de los 15, incluida España, se acordó la disminución progresiva de los gases de efecto invernadero del 8% para el período comprendido entre 2008 y 2012, respecto del valor de 1990. El compromiso no afectaba de la misma manera a todos los países, sino que a cada país se le otorgó un margen distinto en función de variables económicas y medioambientales, repartiendo la carga de responsabilidad en diferentes objetivos para cada estado firmante.

El compromiso de la Europa de los 15 se repartió como sigue: Alemania (-21%), Austria (-13%), Bélgica (-7,5%), Dinamarca (-21%), Italia (-6,5%), Luxemburgo (-28%), Países Bajos (-6%), Reino Unido (-12,5%), Finlandia (-2,6%), Francia (-1,9%), España (+15%), Grecia (+25%), Irlanda (+13%), Portugal (+27%) y Suecia (+4%) [24].

Como puede apreciarse, el compromiso separa dos grandes grupos, los países más ricos y los más pobres, así, los países más pobres se desarrollarían equilibrando, en cierto modo, la riqueza entre estados miembros, y por tanto las emisiones de GEI (gases de efecto invernadero) aumentarían en proporción mucho más en ellos.

El desarrollo posterior de España fue mucho mayor de lo previsto, ya que desde 1990 tuvo un crecimiento económico, que se tradujo en un gran aumento de los GEI (el desarrollo económico tiene una fuerte correlación con el desarrollo energético y éste con la cantidad de GEI), lo que le supuso convertirse en el país miembro que menos posibilidades tenía de cumplir lo pactado. Esto implica un coste al país muy elevado al tener que comprar derechos de emisión a otros países miembros.

Todos estos argumentos se pueden justificar a partir de los datos del Banco Mundial, que demuestran que:

- Los países firmantes han mantenido en general unas emisiones constantes, con una disminución considerable en las emisiones de Alemania y Reino



Unido, dos de las grandes potencias, así como Francia, que también ha disminuido las emisiones. En contraste, resalta la situación única de España, con un aumento progresivo desde el año 1993, alejándose del objetivo ostensiblemente, aunque en los últimos años ha habido un descenso debido a la implantación de las energías renovables en nuestro país.

- Si se analiza más detenidamente el objetivo conjunto e individual de los países firmantes en contraste con los objetivos propuestos, dado que los términos sobre los que se basa el protocolo vienen dados en porcentajes, se puede tomar como referencia los valores exclusivamente de CO<sub>2</sub>, pues el comportamiento es análogo al de emisiones del conjunto de GEI. En esto, España destaca en el no alcance del objetivo. Sólo dos países han superado el límite propuesto, Suecia y Francia, así como el compromiso respecto a lo firmado. Destacan en el aspecto negativo (falta de compromiso) Austria, Irlanda, Luxemburgo y España, pero España, por su tamaño tiene un peso mucho mayor que los anteriores. El motivo de estos elevados valores en España frente a los países del entorno, es consecuencia de un desarrollo económico posterior a la mayoría de países del entorno y de las potencias mundiales. Este desarrollo es consecuencia de una situación socioeconómica particular, que hizo trasladar en el tiempo el desarrollo industrial y el del transporte.

- El desarrollo del primer mundo tuvo una repercusión importante entre las décadas 60 y 70. Brasil y la India han seguido una evolución diferente y más sostenida y son buenos ejemplos de las potencias emergentes, aunque hoy en día las grandes diferencias de clases en estos países sitúan las emisiones medias muy por debajo de las grandes potencias y de la media mundial. China también ha evolucionado más progresivamente y puede apreciarse un incremento importante desde principios de la década pasada, gracias a una mayor apertura comercial al resto del mundo, llegando a superar desde el 2005 el promedio mundial de emisiones per cápita (incluso con una gran población que no tiene acceso a la electricidad o a los combustibles fósiles). El caso de España es diferente, pues también creció entre las décadas de los 60 y 70 de forma más sostenida que las grandes potencias, pero a diferencia de éstas, tuvo un nuevo incremento en la segunda mitad de la década de los 80 que creció rápidamente hasta situarse en los valores medios de la UE. El comienzo de esta evolución coincidió con la firma del Protocolo de Kioto, por lo que las expectativas de aumento de emisiones fueron muy infraestimadas.

■ Por otro lado, los niveles de España son muy elevados en emisiones de GEI pese a ser una de las referencias en cuanto a energía limpia producida y consumida. La producción eléctrica en 2008 mediante fuentes renovables en España, prácticamente duplicó la de la UE y superó en más de cuatro veces la de los miembros de la OCDE. En 2009 la producción mediante renovables (excluyendo la hidroeléctrica) superó el 18% de total y pese a estos datos, los niveles de emisiones están muy alejados del objetivo. Cabe entonces preguntarse qué factores hacen que pese al gran avance en renovables en España, los niveles de emisiones se encuentren tan alejados del objetivo, además del motivo de la infra estimación comentado anteriormente. Uno de los motivos que se puede encontrar, es la calidad de las emisiones, es decir, en qué grado se emiten contaminantes por unidad de energía. La intensidad en España supera los valores promedios tanto de la UE, de la OCDE y de Estados Unidos, pese a producir una gran cantidad de energía mediante renovables. El motivo puede estar en la ayuda al empleo del carbón nacional, que es de muy mala calidad.

Analizando esto, se debería hacer más hincapié en el uso de biomasa para sustituir combustibles como el carbón, y así conseguir los objetivos del protocolo de Kioto.

## **ANEXO 2: Situación energética en España y papel de la biomasa como fuente de energía renovable**

La dependencia energética de España se sitúa en el 70,8%, muy por encima de la media de la Unión Europea (53,8%), según los últimos datos publicados por el Ministerio de Industria, Energía y Turismo en el Balance Energético 2012, como muestra la figura A.1.

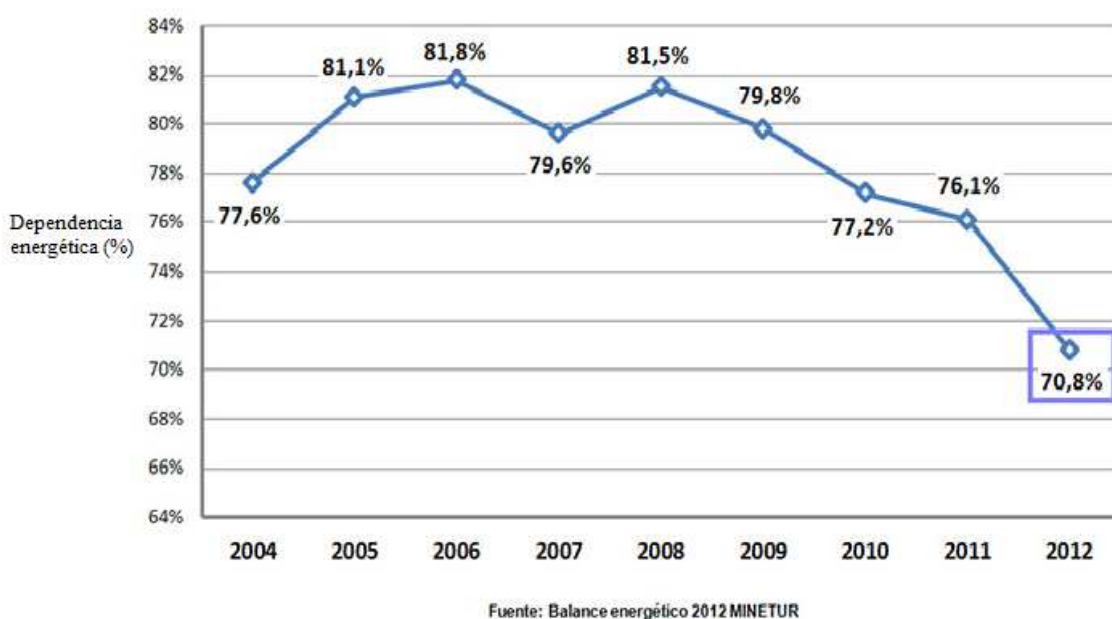


Figura A.1: Dependencia energética en España

El consumo de la energía en España procede en un 75,3 % de combustibles fósiles altamente contaminantes (petróleo 42,2%; gas natural 22,1% y carbón 11%). La energía de origen fósil es además de altamente contaminante, agotable en una escala de tiempo que podemos considerar corta. Este uso de combustibles fósiles complica el cumplimiento de los compromisos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero asumidos por España en el marco del protocolo de Kioto.

En España también se obtiene energía procedente del uso de combustibles nucleares que se sitúa en un 12,6% del total. Sus reservas son limitadas, generan residuos radiactivos nocivos durante miles de años y provocan graves catástrofes ambientales en caso de accidente.

Esta característica del suministro energético nos aleja de los compromisos del Protocolo de Kioto (ratificado para el periodo 2013-2020), un protocolo de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), y un acuerdo internacional, que tiene por objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global, como por ejemplo el CO<sub>2</sub>.

Las energías renovables suponen el 12,2% del total de fuentes de energía primaria utilizadas en España en 2012. (El 87,9% restante corresponde al uso de combustibles fósiles (75,3%) y nucleares (12,6%)). La Unión Europea ha fijado en el 20% el porcentaje de consumo energético que debe proceder de fuentes renovables para el año 2020 para conseguir reducir nuestra dependencia energética y nuestro nivel de emisiones de gases de efecto invernadero en los próximos años. Pese a que el 12,2% está aún lejos del objetivo del 20% de renovables fijado por la Unión Europea para 2020, el Gobierno de España estima que la participación de las energías renovables en nuestro país alcance el 22,7% en el año 2020

Las energías renovables son energías inagotables y autóctonas que, al no depender de recursos externos ni de los mercados o situaciones socio-políticas internacionales, permiten la autonomía energética, con lo que evitan conflictos interregionales y graves catástrofes ambientales. Las energías limpias constituyen la única alternativa para un autoabastecimiento energético sostenible.

Dentro del mix eléctrico español en 2012, las energías renovables suponen el 30,3% de la generación eléctrica, consolidándose como la primera fuente de generación en el mix. El 54,6% de la generación de electricidad a partir de energías renovables corresponde a la energía eólica, la generación a partir de energía hidroeléctrica (gran hidráulica y minihidráulica) supone un 27%, la energía solar fotovoltaica supuso el 9,3%, la generación eléctrica a partir de biomasa, biogás, residuos sólidos urbanos renovables y otros residuos contribuyó con un 5,2%, y el 3,9% corresponde a la generación eléctrica con energía solar termoeléctrica, tal como muestra la figura A.2.

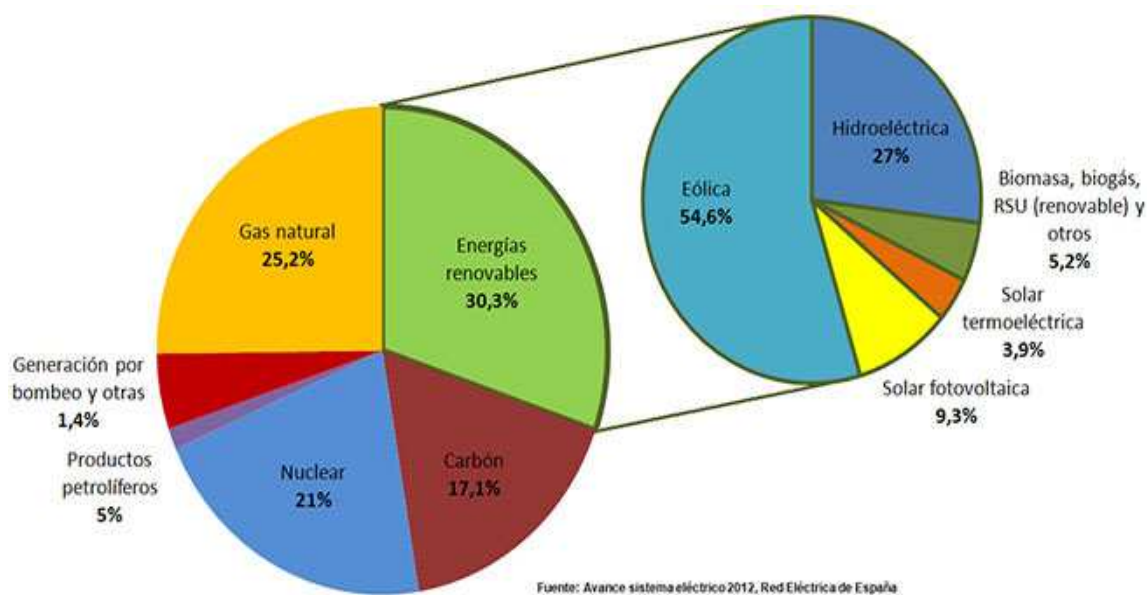


Figura A.2: Mix eléctrico en España en el año 2012

Aun así, España sigue siendo un país altamente dependiente de los combustibles fósiles. Por sus características, la biomasa es una de las energías renovables con mayor potencial de desarrollo en España, ya que existe gran cantidad de biomasa aprovechable para la generación de energía de un modo eficaz y económico, por lo que se puede decir que la biomasa, en conjunto, es la principal energía renovable gestionable, y por lo tanto, su papel en la producción energética debe ser la sustitución o complementación de los combustibles fósiles como el gas, petróleo o el carbón

Cuando se habla de energías renovables, se entiende por biomasa aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, susceptible de ser aprovechada energéticamente. Así, en el contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. A través de la fotosíntesis, las plantas fijan la energía procedente de la radiación solar en energía química. Parte de esta energía queda almacenada en forma de materia orgánica que puede ser aprovechada por combustión o por conversión térmica. En la figura A.3 se muestra el ciclo de la biomasa.



Figura A.3: ciclo de la biomasa.

### Uso de la biomasa en España y Europa

Según los datos del Observatorio Europeo de Energías Renovables, EurObserv`ER, en 2010 la producción de energía primaria a partir de biomasa sólida en el conjunto de la UE en el año 2010 fue de 79,3 Mtep (un 8% más que en 2009), de los cuales un 83,2% correspondieron a aplicaciones térmicas. En la figura A.4 se muestra la producción de energía primaria a partir de biomasa para los distintos países de la Unión Europea. La mayor parte de esta energía es destinada a la generación de calor en viviendas unifamiliares, comunidades de vecinos y redes de calefacción centralizada. En general, en torno al 83% se destina a usos térmicos y el 17% a la producción de electricidad.

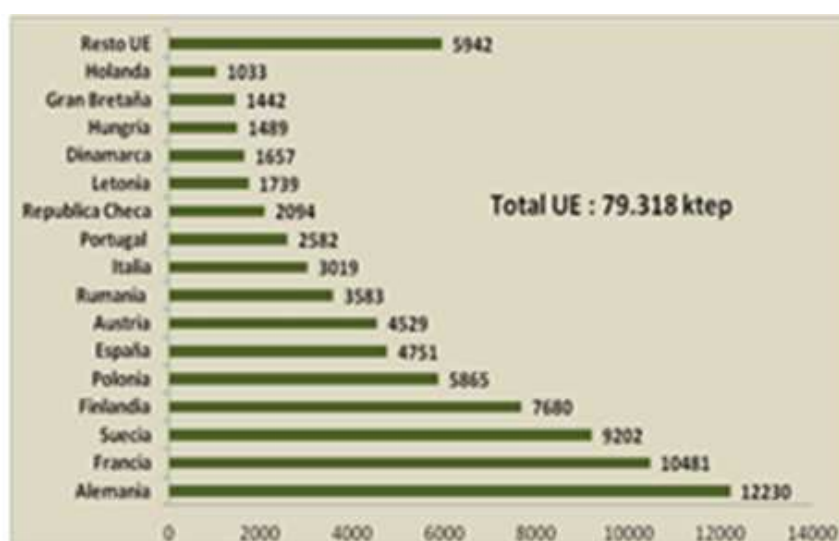


Figura A.4. Producción de energía primaria a partir de biomasa en la UE. 2010.

## **Mercado energético de la biomasa**

La producción de energía térmica con biomasa tiene un rendimiento global en torno al 80% (PER), sólo ligeramente inferior a calderas de gas natural de condensación.

La incorporación de la biomasa a las demandas térmicas industriales y sobre todo urbanas requiere un cambio de modelo de suministro de climatización, pasando de utilizar combustibles importados caros en instalaciones sencillas a utilizar combustibles baratos en instalaciones más sofisticadas y con mayores gastos de gestión. En la práctica costes similares pero con mayor eficiencia energética y mayor generación de empleo de cierto nivel técnico y alta estabilidad profesional.

El desarrollo de redes de calefacción urbana puede ser una línea de trabajo que genere actividad en el sector de la construcción y mejore la eficiencia energética de España.

Algunas biomásas como biogás, RSU y algunas biomásas industriales complicadas tienen un papel centrado en la producción eléctrica, pero la mayor parte de la biomasa forestal se puede destinar a uso térmico en calderas individuales, colectivas o redes de calor estableciendo estándares de calidad de emisiones elevados en instalaciones urbanas.

El aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía debe considerarse especialmente beneficioso debido a su capacidad para generar empleo y actividad económica local, en un marco de sostenibilidad y compromiso con el medio ambiente.

Por otro lado, la creación de Empresas de Servicios Energéticos que integran servicios de planificación, ejecución y financiación de actuaciones e instalaciones de eficiencia energética, ha desarrollado una oportunidad de optimizar el uso de la energía consiguiendo un ahorro en el consumo, emisiones de CO<sub>2</sub> y costes para el cliente.

## **ANEXO 3: Biorrefinerías**

En sentido amplio, la biorrefinería se define como aquella instalación en la que se emplea biomasa para la producción de diversos productos (sustancias químicas, combustibles y materiales). Durante el siglo XIX y comienzos del siglo XX, la explotación a gran escala de los recursos vegetales estuvo dirigida principalmente a la producción de papel, nitrocelulosa y viscosa, celulosa soluble y nylon entre otros. En la actualidad, las aplicaciones energéticas de la biomasa son las que prevalecen, mediante su transformación en combustibles de diversa naturaleza (sólidos, líquidos o gaseosos).

La conversión de biomasa en energía se realiza actualmente en instalaciones separadas, con capacidad de obtención de escasos productos (tales como etanol, ésteres de ácidos grasos, glicerina, metanol, etc.), en las que no se explota todo el potencial económico que ofrece la biomasa. Sin embargo, las aplicaciones futuras de la biomasa estarán basadas en una única instalación, denominada biorrefinería integrada, donde se aprovecharán todas las fracciones y los subproductos de la biomasa para producir una gran variedad de productos que incluyen energía (electricidad, calor), biocombustibles, sustancias químicas y biomateriales. De este modo, aumentará la rentabilidad de la utilización de la biomasa y se logrará una mayor flexibilidad frente a posibles fluctuaciones de mercado y a los cambios en las necesidades de los consumidores.

Además, el concepto de biorrefinería integrada lleva asociado métodos complejos de conversión, tanto bioquímicos como termoquímicos, para la obtención de una amplia variedad de productos. Estos procesos de conversión tendrán una mayor eficiencia energética, aumentando la sostenibilidad del proceso global.

Dado que el término de biorrefinería engloba diversos sectores industriales (transporte, químico, energético, agrícola y forestal) resulta complicado establecer una única definición.

Este conjunto de “bioindustrias” o industrias basadas en la biomasa, comparten el mismo planteamiento, eficiencia y capacidad de producción de las industrias petroquímica y química (refinería), donde se produce energía, electricidad, combustibles, sustancias químicas y materiales, mediante diferentes procesos y tecnologías.



A pesar del enfoque análogo al de la industria petroquímica, la heterogeneidad de la biomasa y las numerosas posibilidades de conversión de la misma, multiplican los posibles esquemas de operación que pueden desarrollarse en una biorrefinería. Esta amplia variedad hace difícil establecer una clasificación, aunque la más extendida se basa en el grado de integración y optimización del aprovechamiento de la biomasa. Según este criterio, las biorrefinerías podrían catalogarse en primera, segunda y tercera generación.

La evolución de las biorrefinerías dependerá del grado de progreso que experimenten cada uno de los componentes que la caracterizan:

- *Materia prima*: la utilización de la biomasa es inherente al concepto de biorrefinería. Como biomasa se considera un amplio grupo de materiales de origen diverso y con características muy diferentes.

- *Procesos de transformación de la biomasa*: la heterogeneidad de la biomasa lleva asociado un amplio abanico de tecnologías de transformación. Esta diversidad se produce en todos los niveles de la cadena de producción:

1. En las etapas iniciales (“upstream processing”), como son los procesos de fraccionamiento y extracción.

2. En las tecnologías de conversión (termoquímica y/o bioquímica).

3. En las etapas finales de la cadena de producción (“downstream processing”), como son los procesos de separación y purificación de productos.

Cada una de las etapas debe ser respetuosa con el medio ambiente, reemplazando en la medida de lo posible la utilización de combustibles y materias primas de procedencia fósil, mediante el empleo de la propia biomasa y/o sus subproductos para su abastecimiento energético. Igualmente debe limitarse el empleo de sustancias químicas y reducirse la formación de efluentes. En este sentido el desarrollo de procesos basados en la biotecnología es de gran importancia.

La biorrefinería se caracteriza por la obtención de un amplio espectro de productos de interés comercial incluyendo los compuestos intermedios y los productos finales (energía, calor, alimentación humana y animal, biomateriales y sustancias químicas).

La eficiencia y rentabilidad de las biorrefinerías dependerá del grado de integración de las distintas etapas y procesos que se implementen en las instalaciones y plantas de producción en las denominadas plataformas tecnológicas que podrán combinarse en las biorrefinerías de tercera generación. Para ello será imprescindible una buena coordinación entre las industrias implicadas.

A pesar de que no existe una definición globalmente aceptada de biorrefinería, todas las definiciones comparten la utilización de la biomasa como materia prima.

## **ANEXO 4: Concepto amplio de biomasa**

El concepto de biomasa ha sido definido de diferentes formas. A continuación se exponen algunas:

- El Consejo Mundial de la Energía define biomasa como la masa de materia orgánica, no fósil, de origen biológico.
- La Unión Europea en sus diversas directivas de fomento de las energías renovables define biomasa como la fracción biodegradable de los productos, residuos de la agricultura y ganadería, residuos forestales incluidos sus industrias, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.
- La definición propuesta por la Especificación Técnica Europea CEN TS14588 [4] es la de todo material de origen biológico excluyendo la materia incluida en las formaciones geológicas y transformadas fósiles.
- La definición de biomasa generalmente aceptada en los Estados Unidos en la actualidad, se puede encontrar en la ley de "Limpia Energía Americana y la Ley de Seguridad de 2009, HR 2454, de la siguiente manera

El término "biomasa renovable" significa cualquiera de los siguientes:

(A) El material vegetal, incluidos los materiales de desecho, cosechados o recogidos de forma activa en la tierra agrícola que se encontraba en cultivo, o en barbecho y no forestal en la fecha de promulgación de esta sección;

(B) El material vegetal, incluidos los materiales de desecho, cosechados o recolectados de los pastos que no eran boscosos en la fecha de promulgación;

(C) La materia vegetal derivada de los residuos no peligrosos, incluyendo residuos separados, recortes de paisajes derecho de vía, la construcción y demolición o los residuos de alimentos (pero no los residuos sólidos

urbanos, residuos de papel reciclable, pintado, tratamiento o madera a presión, o madera contaminada con plásticos o metales);

(D) Residuos animales o subproductos de origen animal, incluyendo productos de los residuos animales digestores;

(E) De algas;

(F) Los árboles, arbustos, cortes, residuos, o cualquier otra materia vegetal retirada desde el interior 600 pies de cualquier edificio, camping, o ruta designada para la evacuación de un funcionario público responsable de la preparación para emergencias, o desde dentro de los 300 metros de un camino pavimentado de línea, de transmisión eléctrica, torre de servicios públicos, o la línea de suministro de agua;

(G) Los residuos de subproductos o de los registros de fresado;

(H) Cualquiera de los siguientes materiales retirados de tierras forestales que no son federales y no es alta la prioridad de conservación de las tierras:

1. Los árboles, arbustos, cortes, residuos, cultivos energéticos, o cualquier otra materia vegetal retirada de una plantación con una gestión activa establecida:

(I) antes de la fecha de promulgación de esta sección, o

(II) en la tierra que, a partir de la fecha de promulgación de esta sección, se cultivaba o estaba en barbecho y no era forestal.

2. Los árboles, los restos de tala, los árboles de desecho, madera para pasta y cepillo de quitar de los bosques de regeneración natural o plantaciones forestales, no incluyendo a los efectos de reducción de combustibles peligrosos o tratamiento preventivo para la reducción de la infestación por insectos o que contienen o enfermedad.

De manera general, la biomasa se define como toda aquella materia orgánica de procedencia vegetal o animal, o resultado de la transformación natural o artificial de la misma, susceptible de aprovechamiento energético.

La biomasa como materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, tiene carácter de energía renovable porque su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales y algunos microorganismos en el proceso fotosintético, y posteriormente esta energía es acumulada en los enlaces de las moléculas orgánicas constituyentes de la biomasa. Esta energía es transferida a los animales a través de las cadenas tróficas y es liberada al medio ambiente mediante procesos de oxidación de forma rápida como sucede en la combustión, o más lentamente como los que se producen en la descomposición de los materiales biológicos. Es decir, que al romper los enlaces de los compuestos orgánicos, por combustión directa de biomasa o por combustión de productos obtenidos de ella mediante transformaciones físicas o químicas, para dar dióxido de carbono y agua como productos finales, se libera energía.

Dentro del contexto energético, se emplea el término de biomasa como un tipo de energía renovable basado en la utilización de la materia orgánica formada por vía biológica o productos derivados (biocombustibles) de diversa naturaleza (sólidos, líquidos o gaseosos), que pueden emplearse en sustitución de los combustibles tradicionales en transporte, producción de calor y electricidad, y como materia prima para la industria química. La biomasa para energía se obtiene de los restos de aprovechamientos forestales, de las industrias de la primera y segunda transformación de la madera, de los productos agrícolas y forestales, de los residuos de explotaciones ganaderas, de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, de cultivos implantados y explotados con el único objeto de la obtención de biomasa, los denominados cultivos energéticos, y, en general, de cualquier producto de origen orgánico susceptible de aprovechamiento energético.

Aparte de proveer alimento y energía, la biomasa ha sido empleada a lo largo de la historia para extraer valiosos productos como medicinas, aromas y fragancias. Sin embargo, solo desde la mitad del siglo XIX, se llevó a cabo la conversión a escala

industrial de biomasa en productos químicos y materiales, con la producción de ésteres de celulosa (nitrato y acetato) y aceite de linaza (linoleo). Durante el último siglo los perfumes y aromas producidos por conversión catalítica de terpenos, lubricantes y surfactantes fueron producidos por la industria oleoquímica de aceites vegetales y un gran número de productos industriales fueron obtenidos por conversión de carbohidratos. Es de esta manera, como la intensificación en la síntesis de productos químicos a partir de biomasa y de procesos catalíticos se ha incrementado, y ha hecho necesario desarrollar tecnologías competitivas en precio y calidad con respecto a los productos obtenidos por rutas tradicionales a partir de recursos fósiles. Para estos fines es importante desarrollar catalizadores fácilmente regenerables y multifuncionales, que puedan ser usados en reacciones tipo cascada permitiendo la intensificación de los procesos. La transformación de la biomasa a través de procesos catalíticos (hidrogenación, hidrogenolisis, oxidación, entre otros) genera productos de valor industrial, no solo los que se producen actualmente a partir de recursos fósiles sino también productos nuevos y alternativos.

La energía de la biomasa (Bioenergía) puede definirse como cualquier forma de energía acumulada mediante procesos fotosintéticos recientes. En la actualidad, se acepta el término biomasa para denominar el grupo de productos energéticos y materias-primas originados a partir de la materia orgánica formada por vía biológica que pueden ser procesados para proveer formas bioenergéticas más elaboradas y adecuadas para el consumo final. Por tanto, serían ejemplos de energía de la biomasa el carbón vegetal, el bio-gas resultante de la descomposición anaerobia de desechos orgánicos y otros residuos agropecuarios, así como también biocombustibles líquidos, como el etanol y el biodiesel, y la bioelectricidad, generada por la quema de combustibles como el bagazo y la leña. Hay una fuerte transición de los usos involucrando “bajo nivel tecnológico” (como leña para cocinar) hasta usos comerciales, más avanzados (energía eléctrica, vapor, combustibles).