



**Universidad**  
Zaragoza

Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería Química

---

# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

---

Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass  
flash pyrolysis

AUTOR:

Mario Benés González

DIRECCIÓN Y CO-DIRECCIÓN:

Rafael Bilbao Duñabeitia

M<sup>a</sup> Isabel Fonts Amador

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

*Septiembre 2017*





## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Mario Benés González

con nº de DNI 16636513-S en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Hidrogenación de bio-oil procedente de la pirólisis flash de biomasa

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 21 de Septiembre de 2017

Fdo: Mario Benés González



## **AGRADECIMIENTOS**

Lo primero, quiero agradecer a mi director y co-directora, Rafael e Isabel, la oportunidad que me brindaron de realizar un proyecto acerca de un tema tan nuevo. Además, de la paciencia y la dedicación que han tenido durante todo este tiempo para que este trabajo saliera adelante.

También me gustaría acordarme de todas las personas que han colaborado en la realización de todos los experimentos y análisis. Además, no me gustaría olvidarme de José Antonio y de Olga por su ayuda en el laboratorio y su paciencia.

Naturalmente, agradecer a mi familia y amigos especialmente a mis padres y mi hermano vuestro apoyo incondicional, la confianza depositada en mí y los valores inculcados.

Por último, quiero agradecer a mi profesor de química de bachillerato, Tanis, su labor como docente y la confianza que depositó en mí, sin las cuales no habría llegado a cursar este Grado.



# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIROLISIS FLASH DE BIOMASA

## RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado, se examina la mejora de un *bio-oil* proveniente de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica después de un proceso de hidrodeseoxigenación (HDO). Los experimentos se llevan a cabo en un reactor discontinuo con un catalizador de Ru/C, a 350 °C durante un tiempo de reacción de 4 h, utilizando diferentes masas de catalizador y con una presión inicial de 40 bar de hidrógeno. Después de este tratamiento, se obtuvieron cuatro productos, un sólido, un gas y dos fases líquidas diferenciadas, una acuosa y otra orgánica. La fase orgánica se caracterizó mediante GC-MS, los valores de análisis elemental y poder calorífico superior (PCS), titulación Karl Fischer, solubilidad en hexano, GPC, FTIR, número de ácido total (TAN), cantidad de ácidos determinados por GC-MS después del pretratamiento de esterificación y fenoles por Método de Folin-Ciocalteu. Además, se han estimado las propiedades termodinámicas de los compuestos del *bio-oil* mediante un método teórico-experimental.

La caracterización de las fases orgánicas obtenidas mostró una reducción en el contenido de oxígeno del líquido de pirólisis (de 34 a 13%). El PCS y el contenido de hidrógeno aumentaron de 17 a 35 MJ / kg y de 7,4 a 8,4%, respectivamente. La solubilidad del hexano aumentó del 5 al 38%, lo que indica una disminución de la polaridad del *bio-oil* tratado. Esto podría explicarse por la reducción de la cantidad de ácidos, lo que se confirma con los resultados de TAN, GC-MS y FTIR, además de la desaparición de azúcares y la hidrogenación de algunos compuestos orgánicos. La composición de los gases mostró también la contribución significativa de las reacciones de descarboxilación. Los resultados antes mencionados implican que el proceso de HDO mejoró significativamente las propiedades del *bio-oil*. Sin embargo, los análisis de GPC evidenciaron la repolimerización, que no es deseable.





## **HIDRODEOXYGENATION OF BIO-OIL DERIVED FROM BIOMASS FLASH PYROLYSIS**

### **ABSTRACT**

In this work, the upgrading of a lignocellulosic pyrolysis oil after a hydrodeoxygenation (HDO) process has been examined. The experiments have been carried out in a batch reactor over Ru/C catalyst, at 350 °C, for a reaction time of 4 h and using different weights of catalyst. Initial pressure was set to 40 bar of hydrogen. After this treatment, four type of products were obtained, a solid, a gas and two differentiated liquid phases, an aqueous and an oily one. The oily phase was characterized by GC/MS, elemental analysis, HHV, KF titration, hexane solubility, GPC, FTIR, total acid number (TAN), amount of acids determined by GC/MS after esterification pretreatment and phenols by Folin–Ciocalteu method. In addition, thermodynamic properties of bio-oil compounds were estimated by a theoretical-experimental method.

The characterization of the oily phases obtained manifested a reduction in the oxygen content of the pyrolysis oils (from 34 to 13 %). The HHV and the hydrogen content increased from 17 to 35 MJ/kg and from 7.4 to 8.4 %, respectively. Hexane solubility increased from 5 to 38 %, which points to a decrease in the polarity of the treated bio-oil. This might be explained by the reduction of the amount of acids, which was confirmed by the TAN, the GC-MS and the FTIR results, apart from the disappearance of sugars and the hydrogenation of some organic compounds. Gas composition showed also the significant contribution of decarboxylation reactions. The aforementioned results meant that HDO improved significantly the properties of bio-oil. However, GPC analyses evidenced repolymerization, which is non-desirable.



# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

## INDICE

<b>1.- Introducción y objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2.- Antecedentes.....</b>	<b>4</b>
2.1 <i>Los líquidos de pirólisis como sustitutos del petróleo.....</i>	4
2.2.- <i>Valorización del bio-oil para su utilización como combustible.....</i>	6
2.2.1.- <i>Craqueo catalítico con Zeolitas.....</i>	6
2.2.2.- <i>Hidrodesoxigenación catalítica (HDO).....</i>	7
<b>3. Caracterización del <i>bio-oil</i> .....</b>	<b>15</b>
3.1 <i>Materiales y métodos.....</i>	15
3.1.1 <i>Materiales.....</i>	15
3.1.2 <i>Análisis y métodos de caracterización .....</i>	15
3.2 <i>Resultados.....</i>	17
3.2.1 <i>Fraccionamiento con disolventes, análisis elemental, poder calorífico y contenido en agua del <i>bio-oil</i>.....</i>	17
3.2.2 <i>FTIR .....</i>	18
3.2.3 <i>GC-MS.....</i>	19
3.3 <i>Propuesta de composición química simplificada del bio-oil.....</i>	21
<b>4.-Estimación de las propiedades termodinámicas del <i>bio-oil</i>.....</b>	<b>22</b>
4.1 <i>Entalpía de formación, energía libre de Gibbs y entropía de cambio de fase (HYSYS).....</i>	22
4.2 <i>Estimación de entalpía de formación, energía libre de Gibbs y entropía de cambio de fase mediante el método de contribución de grupos .....</i>	24
4.2.1 <i>Estimación de la entalpía de formación a 298 K en fase líquida.....</i>	24
4.2.2 <i>Estimación de la energía libre de Gibbs a 298 K en fase líquida.....</i>	25
4.3 <i>Cálculo de la entalpía de formación aparente de la lignina pirolítica y de la humina pirolítica a partir del análisis elemental y del poder calorífico .....</i>	28
4.3.1 <i>Estimación de la entalpía de formación aparente de la lignina pirolítica a partir de datos experimentales .....</i>	28
4.3.2 <i>Estimación de la entalpía de formación aparente de la humina pirolítica mediante método teórico-experimental.....</i>	28
4.3.3 <i>Estimación de la entalpía de formación aparente teórico-experimental del <i>bio-oil</i> en base húmeda.....</i>	29
4.4 <i>Estimación de la entalpía de formación aparente del <i>bio-oil</i> a partir de datos experimentales.....</i>	30

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

<b>5.- Estudio experimental del efecto de la cantidad de catalizador y la utilización de una o dos etapas en el proceso de HDO del <i>bio-oil</i></b> .....	<b>31</b>
5.1 <i>Materiales, métodos y análisis</i> .....	31
5.1.1 Materiales.....	31
5.1.2 Procedimiento experimental para la realización de los experimentos de HDO .....	31
5.1.3 Condiciones de operación utilizadas en los experimentos de HDO .....	33
5.2 <i>Resultados</i> .....	34
5.2.1 Distribución de productos .....	34
5.2.2 Producto gaseoso .....	35
5.2.3 Fase Acuosa .....	36
5.2.4 Fase orgánica .....	36
5.3 <i>Efectividad del HDO</i> .....	46
<b>6.-Conclusiones</b> .....	<b>49</b>
<b>7.-Trabajos Futuros</b> .....	<b>50</b>
<b>8.-Bibliografía</b> .....	<b>51</b>

INDICE ANEXOS

<b>Anexo I: Especificaciones de los análisis realizados</b> .....	<b>I</b>
<i>Análisis a las Fases Orgánicas</i> .....	<i>I</i>
Análisis Elemental (% en masa) .....	I
Poder Calorífico Superior (kJ/kg) .....	I
Contenido en agua Karl Fischer (% masa de agua) .....	I
Cantidad de Fenoles (% en masa de ácido gálico equivalente) .....	I
Solubilidad en Hexano (% en masa).....	I
Número Total Ácido (TAN) mediante valoración ácido-base ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{FO}}$ ) .....	II
Análisis de la distribución de pesos moleculares mediante GPC.....	II
Determinación de la composición de los líquidos tratados mediante GC-MS (% área). .....	II
Esterificación y posterior análisis mediante GC-MS .....	III
Destilación simulada .....	III
Análisis termogravimétrico.....	III
<i>Análisis a la Fase Acuosa</i> .....	<i>III</i>
Contenido en agua mediante el método Karl Fischer (% en masa) .....	III
Número Total Ácido (TAN) mediante valoración ácido-base ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{FO}}$ ) .....	IV
Carbono Orgánico Total (% en masa) .....	IV
<b>Anexo II: Estructura de los compuestos propuestos</b> .....	<b>V</b>
<b>Anexo III: Método de contribución de grupos funcionales, valores empleados</b> .....	<b>IX</b>
<b>Anexo IV: Procedimiento experimental.</b> .....	<b>XII</b>
<b>Anexo V: Análisis del Cromatógrafo de Gases.</b> .....	<b>XVI</b>
<i>Resultados del Cromatógrafo de gases</i> .....	<i>XVI</i>
<i>Tabla resumen de la composición de los gases (% Volumen)</i> .....	<i>XX</i>
<b>Anexo VI: Valores de la separación de fases.</b> .....	<b>XX</b>
<b>Anexo VII Resultados del CG-MS.</b> .....	<b>XXI</b>
<b>Anexo VIII: Resumen de propiedades termodinámicas de los compuestos que forman el bio-oil</b> .....	<b>XXIV</b>
<b>Anexo IX: Gráfica de distribución de pesos moleculares</b> .....	<b>XXVII</b>
<b>Anexo X: Otros resultados de la destilación simulada</b> .....	<b>XXVII</b>

# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

## INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Condiciones de operación y resultados<sup>[5]</sup> .....</i>	<i>12</i>
<i>Tabla 2: Análisis del bio-oil y sus fracciones.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 3: Análisis del CG-MS.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 4: Composición del bio-oil BTG.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 5: Propiedades termodinámicas obtenidas mediante HYSYS.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 6: Resultados del método de contribución de grupos funcionales .....</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 7: Entalpía de formación del bio-oil y contribución de cada uno de los grupos que lo componen....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 8: Condiciones de Operación .....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 9: Generación de Gases .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 10: Análisis de la Fase Acuosa.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 11: Análisis elemental, PCS y contenido en agua de la Fase Orgánica.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 12: Análisis tras la HDO.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 13 Resultados del GPC:.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 14: Análisis de la destilación simulada.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 15: Resultados del HDO.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla A-1: Valores de <math>\Delta H_i</math> del método de contribución de grupos funcionales.....</i>	<i>IX</i>
<i>Tabla A-2 Valores de <math>\Delta T_i</math> del método de contribución de grupos funcionales .....</i>	<i>X</i>
<i>Tabla A-3: Valores de <math>\Delta C_{pi}</math> del método de contribución de grupos funcionales.....</i>	<i>XI</i>
<i>funcionales.....</i>	<i>XI</i>
<i>Tabla A-4: Composición de salida de los Gases.....</i>	<i>XX</i>
<i>Tabla A-5: Resultados de la separación de fases .....</i>	<i>XX</i>
<i>Tabla A-6: Análisis del CG-MS de compuestos solubles en <math>CH_2Cl_2</math>.....</i>	<i>XXI</i>
<i>Tabla A-7: Análisis del CG-MS de la esterificación.....</i>	<i>XXII</i>
<i>Tabla A-8: Análisis del CG-MS de compuestos solubles en hexano.....</i>	<i>XXIII</i>
<i>Tabla A-9: Resumen de la entalpia de todos los compuestos que forman el bio-oil.....</i>	<i>XXV</i>

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Productos típicos procedentes del refinado del crudo <sup>[3]</sup> . .....	4
Figura 2: Esquema de Producción de bio-oil a escala industrial <sup>[5]</sup> . .....	5
Figura 3: Reacciones principales durante la HDO <sup>[10]</sup> . .....	8
Figura 4: Mecanismo sobre un catalizador de metales de transición <sup>[5]</sup> . .....	8
Figura 5: Mecanismo sobre un catalizador de MoO <sub>3</sub> <sup>[11]</sup> . .....	8
Figura 6: Esquema del fraccionamiento con disolventes <sup>[23]</sup> . .....	16
Figura 7: Fraccionamiento con disolventes del bio-oil completo. ....	17
Figura 8: Análisis del FTIR.....	19
Figura 9: Rampa de calentamiento para estudiar la influencia del catalizador .....	33
Figura 10: Rampa de calentamiento para estudiar la influencia de una etapa suave .....	33
Figura 11: Distribución de los Productos.....	34
Figura 12: Cantidad de ácidos mediante GC-MS.....	40
Figura 13: Análisis del FTIR.....	41
Figura 14: Cromatograma del bio-oil y fase orgánica después de la HDO en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	41
Figura 15: Cromatograma del bio-oil y fase orgánica después de la HDO en Hexano.....	42
Figura 16: Análisis Termogravimétrico. ....	45
Figura 17: Distribución de la eliminación de O.....	47
Figura 18: Diagrama de Van Krevelen .....	47
Figura 19: DOD vs Y <sub>oil</sub> .....	48
Figura 20: %O vs Y <sub>oil</sub> .....	48
Figura A-1: Reactor Autoclave. ....	XIII
Figura A-2: Montaje para la filtración.....	XV
Figura A-3: Cromatogramas de 7,5gCat_2R y 5gCat_1R en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	XXIV
Figura A-4: Distribución de Pesos moleculares. ....	XXVII
Figura A-5: Destilación simulada. ....	XXVII
Figura A-6: Destilación simulada método D86.....	XXVIII
Figura A-7: Resultado de la destilación. ....	XXVIII





## 1.- Introducción y objetivos

El Trabajo Fin de Grado que se presenta en esta memoria se titula “Hidrodesoxigenación de *bio-oil* procedente de la pirólisis *flash* de biomasa” y ha sido desarrollado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón de la Universidad de Zaragoza. Entre las principales líneas de investigación del Grupo de Procesos Termoquímicos destaca la valorización de biomasa y residuos mediante tratamientos termoquímicos de gasificación y pirólisis. Hasta este momento, en el GPT se han estudiado diferentes aspectos sobre el procesamiento mediante pirólisis de distintas biomasa y residuos, así como sobre la caracterización físico-química del producto líquido obtenido de la reacción. Sin embargo, hasta este Trabajo Fin de Grado no se había realizado ningún estudio acerca de la estimación de propiedades termodinámicas, ni acerca de la mejora del *bio-oil* mediante el proceso de hidrodesoxigenación, que, como se verá al final de esta introducción, son los dos principales objetivos de este Trabajo Fin de Grado.

El petróleo y sus derivados son actualmente la fuente de energía con más relevancia en la sociedad, además de ser una de las principales materias primas en la producción de compuestos orgánicos en la industria química. La demanda en la sociedad de combustibles, productos químicos y las repercusiones medioambientales que tiene la utilización de petróleo justifican la necesidad de encontrar una fuente renovable para la obtención de estos compuestos, y si es posible tratar de que tengan un menor impacto medioambiental. Ante esta necesidad, se están evaluando diversas soluciones para transformar la biomasa lignocelulósica en productos químicos y biocombustibles.

La biomasa lignocelulósica es el recurso renovable más importante como fuente de carbono y sustituto del petróleo convencional debido a su bajo coste de obtención y su abundancia. Se están estudiando distintas vías para la síntesis de productos químicos valiosos. Entre las principales vías se pueden destacar: la hidrólisis enzimática, la digestión anaeróbica, la torrefacción, la licuefacción, la pirólisis o la gasificación. Desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento, los procesos termoquímicos son más interesantes que los biológicos.

Un proceso termoquímico prometedor es la pirólisis rápida, ya que requiere un coste de operación y de inversión relativamente bajo, la posibilidad de tratar mezclas de compuestos independientemente de sus composiciones, un bajo tiempo de residencia y no requiere un pretratamiento complejo<sup>[1]</sup>. De este proceso se obtienen tres productos un sólido, un gas y un líquido, poseyendo este último potenciales aplicaciones dentro del esquema de una biorrefinería. Sin embargo, su aprovechamiento está limitado por diversos factores entre

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

los cuales cabe destacar su compleja composición química y la elevada presencia de compuestos oxigenados lo que le confiere, entre otras propiedades, inestabilidad térmica y al almacenaje, problemas de corrosión y bajo poder calorífico.

La caracterización del líquido de pirólisis es compleja debido a la presencia de una muy elevada cantidad de compuestos, la mayoría de ellos oxigenados y a la diferente naturaleza de éstos, los cuales comprenden desde compuestos de baja masa molecular como el ácido acético o el metanol hasta oligómeros de diverso origen con masas moleculares entre 400 y 10000 Da. Debido a esta complejidad, su caracterización pasa por la utilización de métodos basados en muy diferentes técnicas instrumentales. Entre estos métodos destacan los basados en técnicas térmicas, cromatográficas, espectrofotométricas, de espectrometría de masas, de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear, aunque ninguno de ellos permite una caracterización total e individual de los compuestos presentes. En ocasiones, los métodos de análisis de líquidos de pirólisis combinan estas técnicas instrumentales con el pretratamiento de la muestra mediante diferentes procedimientos de extracción, destacando especialmente la utilización de extracciones líquido-líquido. Fruto del esfuerzo que la comunidad científica está haciendo en la caracterización del *bio-oil* o líquido de pirólisis, recientemente se han encontrado evidencias de la existencia de un tipo de compuestos englobados bajo el nombre de humina pirolítica, del cual también se ha propuesto una estructura, que vendría a permitir conocer la composición del *bio-oil* en más de un 90 %. El elevado número de compuestos presentes en los líquidos de pirólisis ha quedado demostrado en trabajos recientes llevados a cabo con técnicas de espectrometría de masas de alta resolución, como EI FT-ICR-MS u Orbitrap, que han permitido evidenciar la presencia de miles de composiciones elementales únicas. A pesar del importante trabajo sobre la determinación de propiedades físico-químicas de los líquidos de pirólisis, hasta este momento apenas se ha realizado ningún trabajo en el que se proponga una composición representativa del *bio-oil* ni en el que se estimen propiedades termodinámicas de los mismos. La valorización de los líquidos de pirólisis en el esquema de una biorrefinería se basará en los procesos de separación y refinamiento del mismo. El conocimiento de una composición representativa de los líquidos de pirólisis, así como de sus propiedades termodinámicas, ayudará sin duda al desarrollo de dichos procesos.

Por otro lado, para conseguir acercar las propiedades de los líquidos de pirólisis a la de los combustibles convencionales es necesario reducir su contenido en oxígeno, para lo cual se están estudiando principalmente dos tratamientos: el craqueo catalítico y la hidrodeshoxigenación, siendo este último el que presenta mejores rendimientos de desoxigenación y mayor selectividad a fase orgánica. La hidrodeshoxigenación de líquidos de pirólisis es un proceso que se lleva a cabo a elevada presión (15-325 bar), a temperatura

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

moderada (80-500 °C), utilizando hidrógeno como reactivo y en presencia de catalizadores, durante el cual tienen lugar multitud de reacciones (hidrogenación, deshidratación, decarbonilación, descarboxilación y polimerización). El importante número de reacciones que tiene lugar, unido a la innumerable combinación de materiales catalíticos y condiciones de operación, y a la compleja composición de los líquidos de pirólisis, hace necesaria la profundización en la investigación en esta línea.

En este contexto, los objetivos de este Trabajo de Fin de Grado son:

1. Estimar una composición simple pero representativa de los líquidos de pirólisis rápida en base a su caracterización y a resultados previos presentes en la literatura.
2. Avanzar en la estimación de las propiedades termodinámicas de los líquidos de pirólisis.
3. Contribuir en el estudio experimental de la reacción de hidrodeseoxigenación de los líquidos de pirólisis, principalmente en la influencia de la masa de catalizador.

Aunque estos tres objetivos están encaminados a profundizar en aspectos relacionados con la valorización de los líquidos de pirólisis, el planteamiento de trabajo dentro de cada uno de ellos es diferente y por ello en esta memoria se presentará cada uno en un apartado diferenciado.

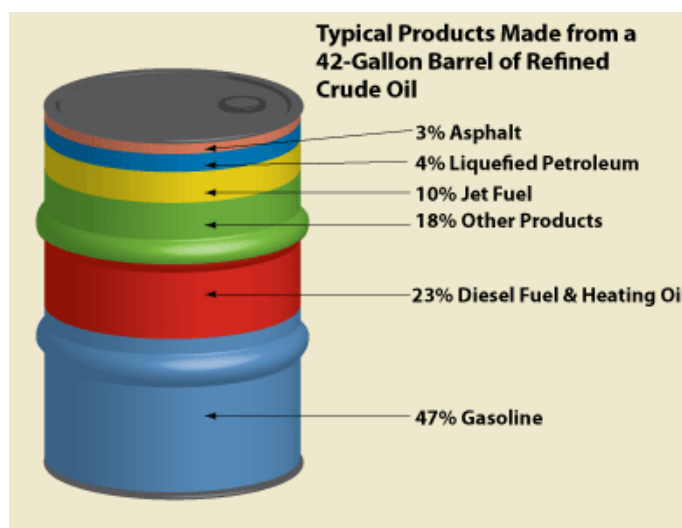
Por otro lado, este Trabajo Fin de Grado ha sido preseleccionado para el concurso para Trabajos Fin de Grado organizado por el X Congreso Mundial de Ingeniería Química que se celebrará en Barcelona a finales de este mes de septiembre.

## 2.- Antecedentes

### 2.1 Los líquidos de pirólisis como sustitutos del petróleo

La principal problemática del abusivo uso del petróleo es que se trata de un recurso no renovable procedente de la descomposición de materia orgánica a elevadas temperaturas y presiones durante millones de años, y su utilización genera unas elevadas emisiones de dióxido de carbono, el cual influye fuertemente en el efecto invernadero.

El petróleo es un recurso tan utilizado, que se han llegado a gastar 81,9 millones de barriles al día de crudo, lo que supone aproximadamente 13.000 millones de litros al día en diciembre de 2016<sup>[2]</sup> de los cuales aproximadamente un 60 % son empleados para la producción de combustibles para los medios de transporte<sup>[3]</sup> (*Figura 1*). Ante esta necesidad emergente, es vital encontrar un sustituto renovable para este recurso. Por ello, han surgido distintas alternativas, entre las cuales, una de las más prometedoras son los líquidos obtenidos en la pirólisis rápida de biomasa.



*Figura 1: Productos típicos procedentes del refinado del crudo<sup>[3]</sup>.*

La pirólisis rápida de biomasa es un proceso termoquímico que se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 350 y 550 °C, en ausencia de oxígeno y con un rápido calentamiento, donde se consigue convertir la materia lignocelulósica compleja en: gases, sólidos y líquidos. El principal producto de esta pirólisis rápida es la fracción líquida, comúnmente conocida como *bio-oil*, y supone entre un 60 y un 75 % en masa de la biomasa original<sup>[4]</sup>. Un esquema de su procesamiento a escala industrial se muestra en la *Figura 2*.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

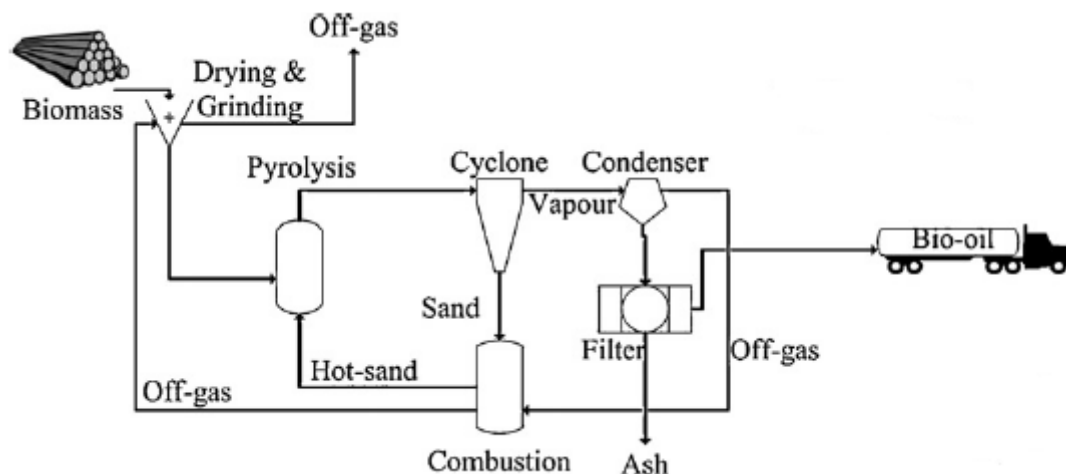


Figura 2: Esquema de Producción de bio-oil a escala industrial<sup>[5]</sup>.

El *bio-oil* obtenido en la pirólisis de biomasa lignocelulósica es una mezcla compleja de compuestos provenientes de la devolatilización individual de los componentes mayoritarios de la biomasa (celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos), además de reacciones secundarias, cuya composición se ve influida por la composición de la biomasa tratada. Las numerosas reacciones, así como la variada composición de la biomasa hacen que el *bio-oil* sea imposible de caracterizar mediante una única técnica instrumental debido a la compleja combinación de especies reactivas que lo componen. Entre otras especies se encuentran el agua, guaiacoles, fenoles, hidroxialdehídos, hidroxiquetonas, azúcares, catecoles, siringoles, vanilinas, furanos, carboxaldehídos y diversos ácidos carboxílicos<sup>[6]</sup>.

Su elevado contenido en oxígeno y el elevado contenido en agua, le otorga un bajo poder calorífico, del orden de 17 MJ/kg, la mitad que la de la gasolina convencional, lo que impide que el *bio-oil* se pueda emplear directamente como producto sustituto de la gasolina en aplicaciones de transporte convencionales.

Por lo tanto, la caracterización del *bio-oil* es de suma importancia de cara al desarrollo de post-tratamientos para su implementación en el esquema de una biorrefinería basada en pirólisis rápida. Para poder avanzar en los procesos de hidrotreatmento, de separación y en la purificación de los productos químicos de valor añadido del *bio-oil*, es de suma importancia disponer de métodos analíticos, con especial interés en los instrumentales que permitan su caracterización en profundidad de modo que se pueda analizar perfectamente el efecto de dichos post-tratamientos.

## 2.2.- Valorización del *bio-oil* para su utilización como combustible

Los principales problemas del *bio-oil* para su aplicación como combustible derivan de su elevada concentración de compuestos oxigenados, lo que se traduce en contenidos en oxígeno superiores al 40 % en masa.

El *bio-oil* procedente de la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica presentan un bajo poder calorífico, un elevado poder corrosivo y una baja estabilidad tanto térmica como al almacenaje. Además, existen otras propiedades que los diferencian de los combustibles derivados del petróleo como su mayor viscosidad y densidad, su dificultad de destilación a presión atmosférica y la presencia de compuestos polares y agua, la cual, suele representar entre el 25 y el 30 % en masa. Estas últimas propiedades los hacen muy poco miscibles en combustibles convencionales.

Sin embargo, las diversas investigaciones sobre post-tratamientos al *bio-oil* muestran resultados cada vez más prometedores. En vista de estos resultados, las investigaciones sobre el *bio-oil* se centran en los procesos a escala de laboratorio, debido a que las pocas empresas que tratan de implementar procesos para la valorización de los líquidos de pirólisis a escala industrial no son aún rentables económicamente<sup>[7]</sup>.

Entre los métodos aplicados al *bio-oil* para mejorar sus propiedades como combustible los que consiguen una mayor reducción del contenido en oxígeno son el craqueo catalítico con zeolitas y la hidrodeseoxigenación catalítica.

### 2.2.1.- Craqueo catalítico con Zeolitas

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos tridimensionales, que poseen una elevada concentración de centros activos, generalmente ácidos. Entre sus características, cabe destacar que se tratan de compuestos con una gran superficie específica, lo que les otorga unas buenas propiedades catalíticas.

Entre otros usos se destaca su empleo en la industria química en el proceso de craqueo catalítico. Es por esto, por lo que se está evaluando su posible uso en la desoxigenación de *bio-oil*.

La mejora de *bio-oil* mediante el craqueo con zeolitas está relacionada con el craqueo catalítico del petróleo (FCC), pero no está tan desarrollado como éste, ya que no es posible extrapolar las características del FCC al proceso de tratamiento del *bio-oil*<sup>[5]</sup>.

El empleo de zeolitas permite reducir el contenido en oxígeno y aumentar la estabilidad térmica. Las ventajas que supone su uso en comparación con otros métodos son sus temperaturas de trabajo relativamente bajas, entre 350 y 500 °C y presión atmosférica,

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

además de no necesitar una co-alimentación de hidrógeno lo cual implica un coste económico inferior<sup>[8]</sup>.

Mortensen y colaboradores<sup>[5]</sup> han investigado la implementación de este proceso en un intervalo de temperaturas entre 300 a 600 °C empleando la zeolita HZSM-5 como catalizador, donde concluyeron que para conseguir un descenso significativo de la cantidad de oxígeno es necesario emplear temperaturas en torno a 600 °C. No obstante, al incrementar la temperatura de operación la selectividad a la fase gaseosa aumenta, lo cual, implica un control muy preciso de la temperatura. Sus bajos porcentajes de selectividad a fase líquida (fracción del *bio-oil* que se mantiene en fase líquida después del craqueo), entre un 14 y un 23 %, inferiores a los teóricos debido a la elevada formación de coque durante la operación, hacen que este proceso sea poco relevante actualmente.

También, Huber y colaboradores<sup>[9]</sup> recogieron los resultados del uso como catalizador de distintos tipos de zeolitas, donde trabajando a temperaturas de entre 350 y 500 °C no consiguieron una selectividad a la fase orgánica mayor del 40 % y tampoco lograron reducir la deposición de coque por debajo del 30 %.

Todo esto, hace que la comunidad científica oriente las investigaciones hacia el proceso de hidrodeseoxigenación catalítica del *bio-oil*, debido a que consigue mayor eliminación de oxígeno, menor formación de coque y mayor selectividad a la fracción orgánica.

### 2.2.2.- Hidrodeseoxigenación catalítica (HDO)

La hidrodeseoxigenación catalítica se trata de un proceso basado en los procesos de hidrotratamiento para la eliminación de azufre, nitrógeno y metales. El principal problema para la implementación de este método es que el oxígeno en el *bio-oil* se encuentra distribuido heterogéneamente en los distintos grupos funcionales y compuestos de diferente tamaño y estructura molecular. Este proceso requiere unas condiciones de trabajo de temperaturas relativamente altas (80-500 °C), además de una elevada presión de hidrógeno (15-325 bar).

El oxígeno se elimina principalmente en forma de agua, monóxido de carbono o dióxido de carbono, mediante reacciones como las que se muestran en la Figura 3, junto con otras reacciones que también tienen lugar en el durante el proceso de HDO.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

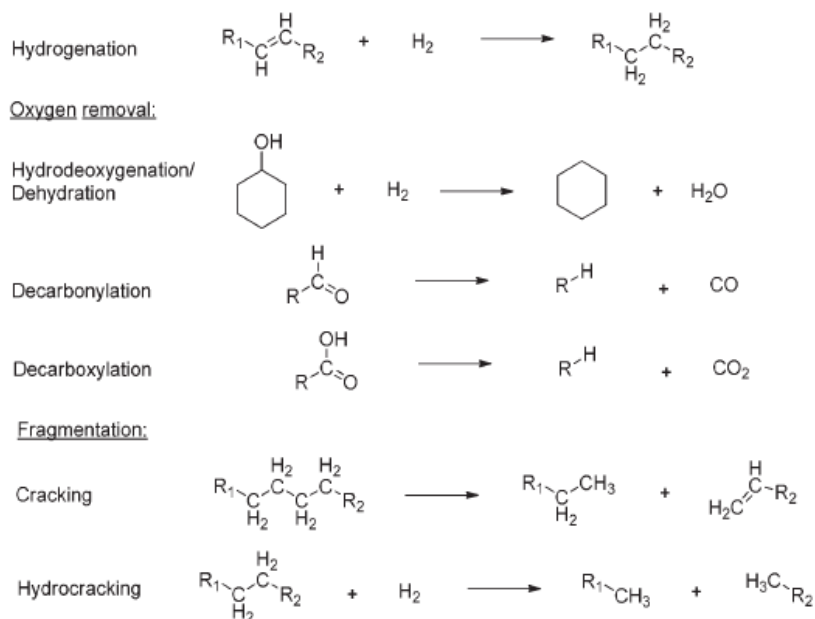


Figura 3: Reacciones principales durante la HDO<sup>[10]</sup>.

En este proceso se han estudiado diversos tipos de catalizadores (Ru/C, Pd/C, Pt/C, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni Raney, entre otros) cuyos resultados se muestran en los posteriores apartados. Además, se han propuesto algunos mecanismos de reacción que tienen lugar durante la reacción catalítica de hidrogenación cuando se utilizan como catalizadores metales de transición (*Figura 4*) u óxidos metálicos similares a los empleados en las refinerías de petróleo para la reacción de desulfuración (*Figura 5*).

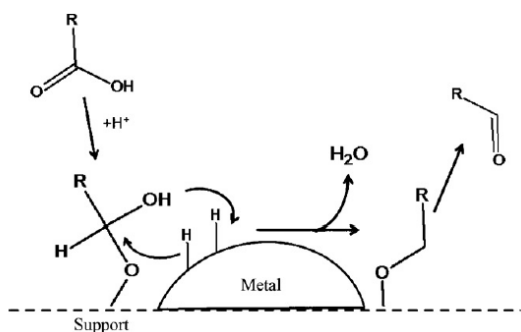


Figura 4: Mecanismo sobre un catalizador de metales de transición<sup>[5]</sup>.

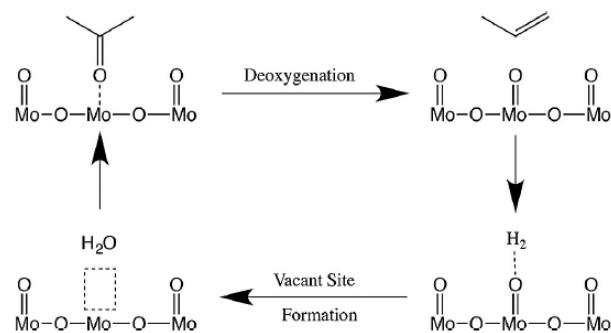


Figura 5: Mecanismo sobre un catalizador de MoO<sub>3</sub><sup>[11]</sup>.

La dificultad e inconvenientes de aplicar un tratamiento de mejora al *bio-oil* son principalmente los costes de los equipos, ya que son necesarias instalaciones que puedan trabajar a elevadas presiones y temperaturas, además del gasto de operación que implica el empleo de hidrógeno como reactivo y la utilización de los catalizadores.



## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Actualmente, se están investigando principalmente dos vías para el desarrollo de este proceso, la HDO en una etapa y la HDO en dos etapas, ya sea, con el mismo catalizador o con distintos y empleando reactores discontinuos o continuos. Las principales variables para medir la efectividad del proceso de HDO son:

- El grado de desoxigenación (DOD). Relaciona los porcentajes de contenido en oxígeno iniciales del *bio-oil* antes del tratamiento, con este valor después del proceso de hidrodeseoxigenación en el producto orgánico.
- El rendimiento a fase orgánica ( $Y_{oil}$ ) mide la selectividad del proceso de HDO a la fracción orgánica. Es interesante un valor elevado, lo que implicaría que se produzca una cantidad mayor de producto.
- El consumo de hidrógeno muestra el gasto de este gas durante el proceso de HDO siendo interesante un valor elevado a la fase orgánica y un valor bajo en la fase gaseosa.

### *HDO en una etapa*

Hay diversos trabajos sobre la hidrodeseoxigenación de *bio-oil* en una etapa, operando en discontinuo o en continuo, los cuales se encuentran recogidos en las referencias <sup>[12-18], [1], [5]</sup>.

Elkasabi y colaboradores<sup>[12]</sup> analizaron en un reactor discontinuo la influencia del tipo de materia prima de procedencia del *bio-oil* (eucalipto, césped y estiércol de caballo) en el proceso de HDO. Se emplearon metales nobles con un soporte de carbono como catalizadores (Ru/C y Pt/C), todas las reacciones se mantuvieron durante 4 h, a 320 °C y con una presión de hidrógeno constante de 150 bar. Estos autores obtuvieron los mejores resultados en la hidrodeseoxigenación del *bio-oil* procedente de la pirólisis de césped, con un catalizador de Pt/C ya que consiguieron un grado de desoxigenación (DOD) del orden del 60 %, además del menor ratio molar O/C y el mayor de H/C.

También en un reactor discontinuo, Wildschut y colaboradores<sup>[13]</sup> analizaron los resultados de someter al *bio-oil* durante 4 h con distintos catalizadores basados en metales nobles (Ru/C, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Pt/C, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/C) y utilizando dos procesos distintos de HDO, uno más suave (250 °C y 100 bar de hidrógeno) y otro en unas condiciones más severas (350 °C y 200 bar de hidrógeno). En sus resultados, observaron que, en las condiciones suaves, el catalizador de Pd/C es el mejor ya que se consiguió reducir el porcentaje de oxígeno por debajo del 19 % con una selectividad a la fase orgánica del orden del 43 %. Mientras que en el caso de las condiciones más severas, hay una similitud entre el Ru/C y el Pd/C que son los que proporcionan un mayor grado de desoxigenación. Aunque, debido al menor consumo de hidrógeno en reacciones de los

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

compuestos del producto gaseoso, los autores seleccionaron este catalizador como el más adecuado entre todos los que habían estudiado. Por lo tanto, concluyeron que en los experimentos que se llevaron a cabo de los catalizadores que seleccionaron, el mejor en una etapa suave es el de Pd/C, ya que se consiguieron unas selectividades mayores y unos porcentajes de oxígeno más bajos. Mientras que, en el caso de unas condiciones más severas el mejor catalizador es el de Ru/C ya que consiguieron un porcentaje de oxígeno ligeramente menor en el producto y el consumo de hidrógeno era notablemente menor.

En otro artículo, Wildschut y colaboradores<sup>[14]</sup> seleccionaron el catalizador de Ru/C para estudiar el efecto del tiempo de reacción entre 1 y 6 h. La hidrodeseoxigenación fue llevada a cabo a 350 °C en un reactor discontinuo para el *bio-oil* y manteniendo una presión de hidrógeno constante de 200 bar. De acuerdo a sus resultados se observó que, el mayor porcentaje de fase orgánica se obtiene para un tiempo de reacción de 4 h, siendo éste de un 65 %, y que un tiempo de reacción superior a 4 h favoreció la disminución de la fracción líquida aumentando la de la fase gaseosa en compuestos ricos en CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos ligeros.

Huynh y colaboradores<sup>[15]</sup> estudiaron la influencia de distintos soportes de zeolitas (HZSM-5, HBeta, ZrO<sub>2</sub>, HY) para un catalizador de Ni/Co. Para ello, emplearon un reactor discontinuo en el cual, diluyeron previamente el *bio-oil* en agua y lo llenaron con hidrógeno hasta que alcanzaron 50 bar. Además de estudiar la influencia de los distintos soportes, analizaron el efecto de la temperatura (250 – 320 °C), del tiempo de reacción (2 – 6 h), de la presión (40 – 60 bar) y de la cantidad de catalizador sobre el mejor de los soportes. A pesar de todas estas variaciones, no consiguen alcanzar DOD mayores del 40 %, ni selectividades a fase orgánica superiores al 37 %.

De Miguel Mercader y colaboradores<sup>[16]</sup> estudiaron el tratamiento mediante HDO del *bio-oil*, pero, a diferencia del resto de los citados anteriormente, previamente al proceso de HDO separaron las fases del *bio-oil*, por un lado la fase acuosa y por otro la fase orgánica, las cuales sometieron a un tratamiento HDO a tres temperaturas distintas (220, 270 y 310 °C) en un reactor discontinuo con un 5 % de catalizador de Ru/C. Después del tratamiento de ambas fracciones del *bio-oil* por separado, se puede observar una menor relación molar de O/C y H/C. Sin embargo, no apreciaron una dependencia de la distribución de los pesos moleculares con las distintas temperaturas.

En otro artículo, Ardiyanti y colaboradores<sup>[17]</sup> estudiaron la influencia de un catalizador bimetálico de Ni y Cu, variando los porcentajes de cada elemento metálico, sobre una matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y comparándolos con el catalizador de Ru/C. Emplearon un reactor continuo del tipo “*fixed bed*”, obteniendo los mejores resultados con el catalizador de Ru/C.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Routray y colaboradores<sup>[1]</sup> analizaron la influencia del tiempo de operación en las composiciones de la fracción líquida y gaseosa en un reactor de tipo “*trickle bed*” operando en continuo, a 130 °C, 140 bar de hidrógeno y con un catalizador de Ru/C. De los resultados de sus experimentos observaron que se produjeron tres fases, una sólida, otra líquida y otra en estado gaseoso. En la fracción gaseosa, el porcentaje de carbono sobre el total se mantuvo aproximadamente constante y no alcanzó el 2 % en masa, pero, a medida que aumentaba el tiempo de operación, los compuestos de la fase gaseosa eran más ligeros. En lo que se refiere a la fase líquida, a medida que aumentaba el tiempo de operación, el rendimiento a esta fase aumentó hasta alcanzarse un 72,8 % del contenido del carbono con un tiempo de operación (TOS) de 64 h. Además, el contenido de agua aumentó en un 9 % pasando del 21 al 30 %. Por lo tanto, la selectividad a la fase líquida se vio favorecida cuando se alcanzaban tiempos de operación elevados, siendo incluso valores más bajos de TOS notablemente más altos que en el caso del uso de zeolitas. Sin embargo, en lo referido la reducción del porcentaje de oxígeno, no se produjo un descenso significativo debido a las bajas temperaturas de operación (130 °C).

Cordero-Lanzac y colaboradores<sup>[18]</sup> estudiaron la estabilidad de un catalizador bimetálico (Pt-Pd) con dos soportes distintos (ACP y FCC) en el proceso de hidrodeseoxigenación, trabajando en un reactor continuo de tipo “*fixed bed*” operando a 400, 425 y 450 °C, 65 bar y operando entre 1 y 10 h. Obtuvieron unos resultados favorables en la hidrodeseoxigenación, especialmente en la actividad y la selectividad a hidrocarburos, pero especialmente en la posterior estabilidad del proceso de HDO, que alcanzó una actividad estacionaria a 450 °C después de 6 h de proceso.

Por otro lado, Mortensen y colaboradores<sup>[5]</sup>, realizaron una revisión bibliográfica en la que recogieron una serie de experimentos con distintos catalizadores y distintas condiciones de operación, algunos de ellos se muestran en la Tabla 1:

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Tabla 1: Condiciones de operación y resultados<sup>[5]</sup>

Catalizador	Condiciones de Operación					
	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Tipo de Reactor	Tiempo (h)	DOD (%)	Y <sub>oil</sub> (%)
Co-MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	350	Discontinuo	4	81	26
Co-MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	370	Continuo	4	100	33
Ni-MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	350	Discontinuo	4	74	28
Ni-MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	400	Continuo	0,5	28	84
Pd/C	200	350	Discontinuo	4	85	65
Pd/C	140	340	Continuo	4	64	48
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	85	400	Continuo	0,5	45	81
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	350	Discontinuo	4	78	36
Ru/C	230	350/400	Continuo	0,2	73	38
Ru/C	200	350	Discontinuo	4	86	53
Ru/TiO <sub>2</sub>	200	350	Discontinuo	4	77	67

De estos datos que caracterizan los distintos experimentos es interesante un grado de desoxigenación elevado y una selectividad razonable (Y<sub>oil</sub>), por lo cual, viendo los datos que recoge, el catalizador de Co-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sería el que mayor grado de desoxigenación posee, pero una selectividad a la fase orgánica pequeña, solo del 33 %, y el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> el que mayor selectividad a fase orgánica posee con un 81 %, pero con un porcentaje pequeño de desoxigenación, sólo del 45 %.

Viendo las condiciones de operación, los grados de desoxigenación (DOD) y el rendimiento a fase orgánica (Y<sub>oil</sub>), el catalizador de Ru/C operando en un reactor discontinuo, con una presión constante de hidrógeno de 200 bar y a 350 °C<sup>[13]</sup> muestra unos resultados mejores con un 86 % de grado de desoxigenación y un 53 % de selectividad a fase orgánica.

### *HDO en dos etapas*

En este caso, la hidrodesoxigenación se realiza en dos etapas, la primera en unas condiciones de temperatura y de presión más suaves que en la segunda. Con este método, se consigue reducir más el contenido en oxígeno que con los procedimientos que trabajan en una sola etapa.

Sin embargo, es más complicado debido a que las instalaciones son más complejas, son necesarios dos reactores en continuo a presión. De hecho, hay pocos grupos de investigación en el mundo que cuenten con una instalación de este tipo.

Dentro de este proceso de hidrodesoxigenación en dos etapas se podrían distinguir dos clases de experimentos. Por un lado, los que emplean distintos catalizadores para cada

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

una de las distintas etapas variando además las condiciones de operación, y por otro lado el que emplea los mismos catalizadores para ambas etapas.

Pucher y colaboradores<sup>[19]</sup> realizaron distintos experimentos en un reactor discontinuo de hidrogenación en dos etapas: En la primera etapa, trabajaban con 100 g de *bio-oil*, un porcentaje de catalizador Ni Raney del 5 % en base seca, con una presión de hidrógeno de 85 bar y 250 °C. Obtuvieron dos fases líquidas y una fase gaseosa y no se produjo coque. En la segunda etapa trabajaban con 100 g de *bio-oil*, un 10 % de catalizador en base seca, con una presión de hidrógeno de 150/170 bar y 400 °C. En esta etapa obtuvieron dos fases líquidas, una marrón oscura y otra casi transparente, y una fase gaseosa, de nuevo no se formó coque.

Routray y colaboradores<sup>[1]</sup>, realizaron varios experimentos con *bio-oil* en un reactor “*trickle bed*” operando en continuo. Emplearon dos etapas, en la primera utilizaron como catalizador Ru/C y trabajaron a una temperatura de 130 °C y 140 bar y en la segunda etapa usaron un catalizador de Pt/ZrP realizando experimentos a distintas temperaturas: 300 °C, 350 °C y 400 °C y una presión de 140 bar de hidrógeno. A 300 °C, 140 bar y con una alimentación de 0,008 mL/min, se consumieron 7,3 g de H<sub>2</sub> por cada 100 g de *bio-oil* seco, para la obtención de un grado de desoxigenación del 95,6 %. Observando los resultados para los distintos tiempos de operación, concluyeron que con un tiempo de operación de 66 h obtuvieron el mayor porcentaje de fase orgánica, del orden del 73 % del carbono total se encontraba en esta fase, mientras que, con un tiempo de operación más bajo (25 h), un mayor porcentaje de carbono se encontraba en la fase gaseosa. A 350 °C, 140 bar y una alimentación de 0,005 mL/min realizaron tres experimentos con distintos tiempos de operación: 25, 48 y 72 h, donde según los resultados, observaron, que el aumento de esta temperatura de operación en 50 °C provocó que aproximadamente un 50 % del carbono pasase a la fase gaseosa, y consiguieron únicamente una selectividad a la fase orgánica máxima del 27,7 % con un tiempo de operación de 72 h. En cuanto a la fase orgánica, los compuestos mayoritarios tenían entre 12 y 18 carbonos, lo cual, es más elevado que con 300 °C que tendrían entre 9 y 15. Y por último a 400 °C, 140 bar y una alimentación de 0,005 mL/min realizaron dos experimentos con distintos tiempos de operación: 24, y 55 h. Se obtuvo que un 57,1 % del carbono pasaba a la fase orgánica, mientras que un 28,3 % se encontraba en la fase gaseosa cuando se utilizó un tiempo de operación de 55. Los análisis de la fase orgánica mostraron que los productos mayoritarios de esta fase eran naftenos de entre 8 y 16 carbonos. Estos experimentos muestran la influencia de la temperatura en las selectividades de las distintas fases, y las composiciones de las distintas fases, además de la influencia de los distintos tiempos de operación en el reactor continuo.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

En todas estas investigaciones citadas, en el mejor de los casos, se consiguió reducir el contenido de oxígeno del *bio-oil* que inicial que era del 40 %, a un porcentaje inferior al 1 % trabajando en un reactor continuo y con dos etapas. Eliminando el oxígeno en forma de agua y dióxido de carbono y sin producir un porcentaje de coque elevado, lo cual, muestra la eficacia de este proceso

En base a la revisión realizada, se ha decidido emplear para este Trabajo Fin de Grado un catalizador de Ru/C, debido a sus prometedores resultados y analizar la influencia de la cantidad de catalizador empleada en el proceso de HDO.

### 3. Caracterización del *bio-oil*

En el Grupo de Procesos Termoquímicos se ha caracterizado el *bio-oil* que se va a utilizar como materia prima para el estudio de la reacción de hidrodeseoxigenación en este TFG obteniéndose, entre otros, los resultados que se muestran en este apartado. Además, se presentarán los métodos utilizados para llevar a cabo dicha caracterización, ya que muchos de ellos han sido también utilizados para caracterizar las fases orgánica y acuosa obtenidas de la reacción de hidrodeseoxigenación. Por último, y en base tanto a esta caracterización como a resultados de otros autores<sup>[4, 20-22]</sup>, se propondrá una composición simplificada, pero representativa, del *bio-oil* que será utilizada en el Apartado 4 para la estimación de algunas propiedades termodinámicas.

#### 3.1 Materiales y métodos

##### 3.1.1 Materiales

En este Trabajo Fin de Grado se va a usar un *bio-oil* comercial producido por la empresa holandesa BTG (Biomass Technology Group) (<http://www.btg-btl.com/>) a partir de madera de pino. En esta planta se emplea un reactor de cono rotatorio de escala industrial a una temperatura de pirólisis de 510 °C y utilizando una temperatura de condensación de los vapores de pirólisis de 40 °C.

##### 3.1.2 Análisis y métodos de caracterización

Se ha determinado el análisis elemental (% masa), poder calorífico superior (kJ/kg), contenido en agua mediante el método Karl Fischer (% en masa) y la composición mediante GC-MS (% área) del *bio-oil* completo sin realizar ningún tratamiento previo a la muestra. Además, se ha realizado un fraccionamiento con disolventes (*Figura 6*), de donde se han obtenido tres fracciones, a las cuales se les ha vuelto a realizar estos cuatro análisis.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

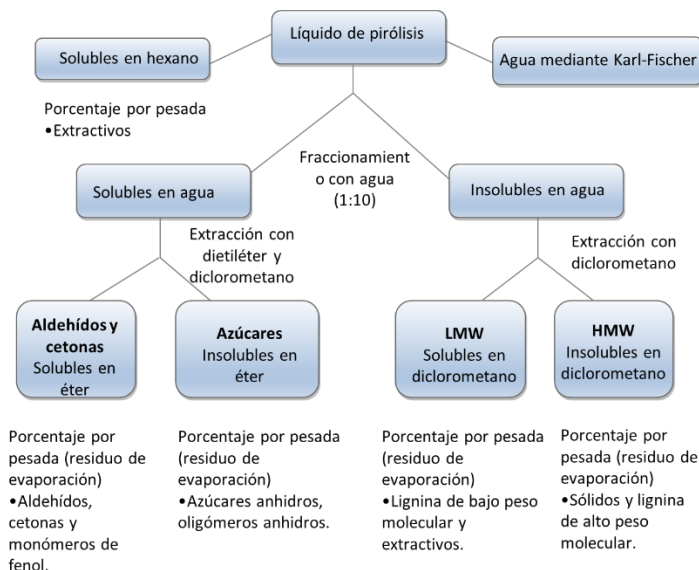


Figura 6: Esquema del fraccionamiento con disolventes<sup>[23]</sup>.

Conjuntamente, se han efectuado otros análisis para tratar de obtener una información. Al líquido en su conjunto, se le han efectuado otros análisis para tratar de obtener una información adicional acerca del *bio-oil*, como son:

- Cantidad de Fenoles mediante el método Folin Ciocalteu (% en masa de ácido gálico equivalente).
- Solubilidad en Hexano para determinar la cantidad de compuestos apolares (% en masa).
- Principales grupos funcionales presentes en los compuestos del *bio-oil* mediante espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR).
- Número Total Ácido (TAN) mediante valoración ácido-base ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ ) para el carácter ácido del *bio-oil*.
- Análisis de la distribución de pesos moleculares mediante GPC realizado en el laboratorio del Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Zaragoza.
- Esterificación y posterior análisis mediante GC-MS para evaluar la presencia de ácidos en las muestras líquidas obtenidas del tratamiento de hidrodesoxigenación.
- Análisis mediante Ionización con Electrospray Transformada de Fourier y Espectrometría de Masas (ESI-FT-MS realizado en el laboratorio del Departamento de Química de la Universidad Federal de Sergipe, São Cristóvão–SE, Brasil
- Análisis de destilación simulada realizado en el laboratorio del Grupo de Procesos Catalíticos para la Valorización de Residuos de la Universidad del País Vasco



## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Estos mismos métodos a excepción del fraccionamiento con disolventes, han sido también utilizados para caracterizar las fases orgánicas de las muestras líquidas obtenidas del tratamiento de hidrodeseoxigenación cuyos resultados se mostrarán en el Apartado 5.

Una descripción más detallada de estos métodos se muestra en el Anexo I.

### 3.2 Resultados

#### 3.2.1 Fraccionamiento con disolventes, análisis elemental, poder calorífico y contenido en agua del *bio-oil*

En la Figura 7 se muestra la distribución de los resultados del fraccionamiento del *bio-oil*, donde se puede observar que, entre los azúcares, los aldehídos y las cetonas que posee el *bio-oil* se alcanzan un porcentaje mayor del 54 %, por lo que son los componentes mayoritarios del *bio-oil*.

El 16,9% del líquido de pirólisis es insoluble en agua y en diclorometano, correspondiéndose con la lignina pirolítica de alto peso molecular (HMW). El 13,9% del líquido no se disuelve en agua, pero sí en diclorometano, y se correspondería con la lignina pirolítica de bajo peso molecular (LMW). El 27,2% del líquido es soluble en agua e insoluble en éter (fundamentalmente azúcares y oligómeros derivados de los azúcares), mientras que el 14,8% es soluble tanto en agua como en éter (ES) y contiene aldehídos, cetonas, furanos y monofenoles<sup>[24]</sup>.

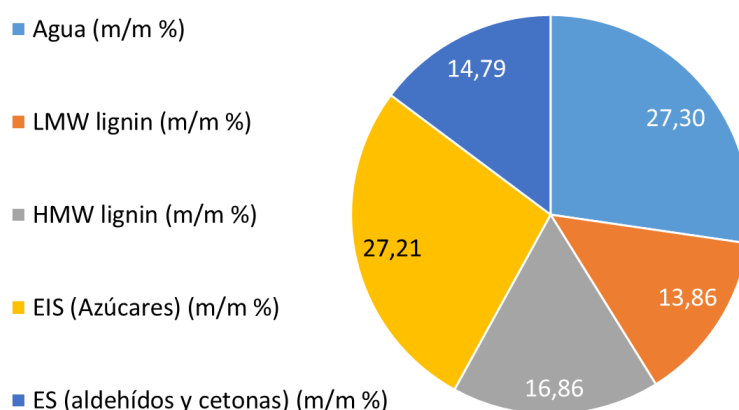


Figura 7: Fraccionamiento con disolventes del *bio-oil* completo.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los análisis elementales realizados tanto al *bio-oil* como a sus fracciones donde se puede observar el elevado valor del contenido en oxígeno en la fracción azúcares, similar a la del *bio-oil*. Además, el poder calorífico del *bio-*

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

*oil* es inferior al de las fracciones de HMW y LMW, y parecida al de los azúcares, lo que vendría a indicar que los aldehídos y las cetonas, además del agua, reducen el poder calorífico del *bio-oil*. Además, el método de cuantificación de extractivos muestra que un 1,8 % en masa del *bio-oil* está formado por estos compuestos de carácter marcadamente apolar.

Tabla 2: Análisis del *bio-oil* y sus fracciones.

	Análisis Elemental (% masa)					PCS (kJ/kg)
	C	H	N	S	O	
<b>Bio-oil</b>	43,39	7,373	0,144	0	49,10	17.641
<b>HMW</b>	64,3	5,9	0,2	0	29,6	25.010*
<b>LMW</b>	66,6	6,6	< 0,1	0	26,8	26.600
<b>Azúcares</b>	44,3	6,5	0,1	0	49,0	17.300
<b>Extractivos</b>	74,2	8,1	0	0	17,7	(NA)

\*Se ha calculado mediante el método de Dulong / NA: No analizado

### 3.2.2 FTIR

En la *Figura 8* se puede observar los grupos funcionales más característicos de las fracciones separadas del líquido de pirólisis, analizados mediante FTIR. La fracción *Sugars* (Azúcares), muestra una mayor absorbancia en la banda característica de los grupos OH. Además, se observa una importante absorción en la fracción de los azúcares alrededor de la banda de  $1049\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente con el grupo funcional C-O que es característico de los carbohidratos.

Por otro lado, el ratio obtenido entre las bandas a  $1049$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$  puede utilizarse para comparar la proporción de carbohidratos y aromáticos en las fracciones analizadas. Comparando estos ratios, se puede ver que en las fracciones derivadas de la pirólisis de lignina (HMW y LMW) la proporción de aromáticos es mayor que la de carbohidratos, mientras que en la fracción de azúcares ocurre lo contrario.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

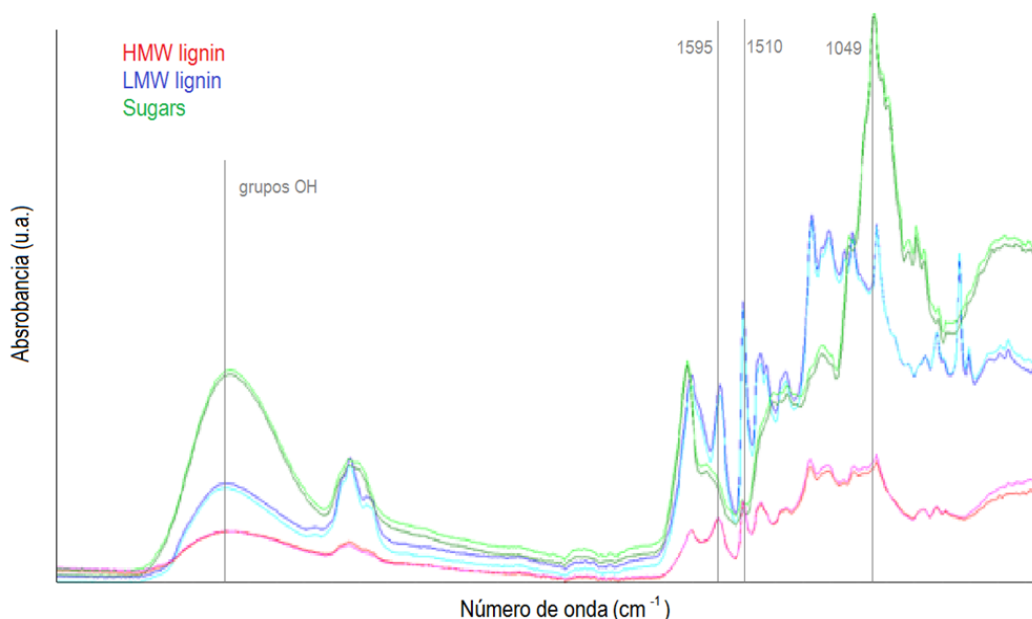


Figura 8: Análisis del FTIR.

### 3.2.3 GC-MS

En la [Tabla 3](#) se recogen los resultados de los análisis en el cromatógrafo gases-masas expresados en % área, del *bio-oil* completo y de dos de las fracciones separadas en el fraccionamiento con disolventes, la fracción soluble en éter (ES) y la lignina de bajo peso molecular (LMW). En términos de porcentaje de área cromatográfica, el compuesto orgánico mayoritario es el levoglucosano, destacando también los derivados fenólicos. Además, cabe destacar que los compuestos fenólicos aparecen en las dos fracciones analizadas del *bio-oil* debido a que presentan factores de reparto entre los disolventes utilizados.

El resto de los análisis citados anteriormente se recogen en el [Apartado 5](#) de este Trabajo Fin de Grado, cuando se estudie el efecto del tratamiento de HDO y se compare la caracterización del *bio-oil* sin tratar y de las fases orgánicas obtenidas del HDO.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Tabla 3: Análisis del CG-MS

<i>Bio-oil</i> completo		Solubles en éter (ES)		Lignina de bajo peso molecular (LMW)	
Área (%)	COMPUESTO	Área (%)	COMPUESTO	Área (%)	COMPUESTO
13,79	Levoglucosano	12,87	2- metoxifenol	14,33	Creosol
2,61	2- metoxifenol	12,68	Creosol	8,76	2-metoxifenol
2,58	Creosol	9,23	Catecol	7,38	4-hidroxi-2- metoxicinamaldehído
2,30	Apocinina	7,18	2(5H)-furanona	6,65	Eugenol
1,80	Vanilina	6,21	Vanilina	6,21	4-etil-2-metoxifenol
1,67	Catecol	6,00	3-metil-1,2- ciclopentadiona	5,91	Vanilina
1,46	5-hidroximetilfurfural	4,51	1-metoxi-1-buteno	4,79	Apocinina
1,09	4-etil-2-metoxifenol	3,70	3-metil-3-hexeno	3,37	2-metoxi-4-(1-propenil)-,(Z) fenol
1,07	3-metil-1,2-ciclopentadiona	3,50	Apocinina	3,23	Trans-iso Eugenol
1,00	4-metil-1,2-bencenodiol	3,36	4-etil-2-metoxifenol	2,71	2-metoxi-4-propil-fenol
0,98	Aldehído coniferílico	3,27	Furfural	2,19	Catecol
0,81	Fulfural	3,15	3-metilfenol	2,19	2,4-dimetil-fenol
0,78	Eugenol	3,07	4-metil-1,2-bencenodiol	1,94	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2- propanona
0,77	2(5H)-furanona	2,31	Tolueno	1,90	p-creosol
0,77	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)- 2-propanona	2,26	p-cresol	1,90	4-hidroxi-3-metoxi- bencenopropanol
0,75	Ácido homovanílico	2,19	1-(4-hidroxi-3- metoxifenil)-2-propanona	1,85	1-metoxi-2metil-1-propeno
0,74	p-cresol	1,93	Eugenol	1,69	5-hidroximetilfurfural
		1,92	5-hidroxi- metilfurfural	1,68	3-metil-1,2-ciclopentadiona
		1,43	3-metilpiridazina	1,68	2-hidroxi-3metil-2- ciclopenten-1-ona
		1,19	4-(etoximetil)-2- metoxifenol	1,56	4-metil-1,2-bencenodiol
		1,04	4-(1-hidroxialquilo)-2- metoxifenol	1,49	4-(1-hidroxialquilo)-2- metoxifenol
				1,43	2-metil-fenol
				1,25	1,2-dimetoxi-4-n- propilbenceno
				1,05	2-metoxi-4-vinilfenol
				1,00	Furfural

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

### 3.3 Propuesta de composición química simplificada del *bio-oil*

En la *Tabla 4* que se muestra a continuación se encuentra la propuesta de la composición simplificada del *bio-oil* que se va a emplear en el Apartado 4 para la estimación de las propiedades termodinámicas.

*Tabla 4: Composición del bio-oil BTG.*

GRUPO	Nombre	Fórmula Molecular	Porcentaje (% masa)	Ref.
Aldehídos y Cetonas	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	8,0	[20]
	Acetol (Hidroxiopropanona)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,3	[21]
	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,6	[21, 22]
	Glicolaldehído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,0	[4]
	Metilglioxal	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,8	[22]
	3-Hidroxiopropanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,9	[22]
	2-Hidroxi-3-oxobutanal	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1,0	[22]
	2,3-Butanodiona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,1	[20]
	5-(Hidroximetil)-2-furaldehído	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0,6	[4, 21, 22]
	3-Metil-1,2-cyclopentanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,6	[4, 21, 22]
	Monoacetato de Etilenglicol	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,6	[20]
<b>Total Aldehídos y Cetonas</b>			26,5	[4]
Ácidos	Ácido Acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4,2	[21]
	Ácido Glicólico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0,5	[21, 22]
	Acido Fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0	[4]
<b>Total Ácidos</b>			5,7	[4]
Azúcares	Levoglucosano	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	8,2	[20-22]
	Galactosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0,6	[20]
	D-alosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0,6	[20]
	Cellobiosan	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	1,2	[21, 22]
	Celotriosan	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	1,2	[4]
	Xylosa	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	2,0	[21]
<b>Total Azúcares</b>			13,8	
Fenoles y Guaicoles	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	0,7	[22]
	Creosol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,6	[21]
	Maltol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0,2	[21]
	Catecol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,5	[21]
	Guaicol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,8	[21]
	2-6-Dimetoxifenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	0,5	[22]
	Vanilina	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,5	[21]
<b>Total Fenoles y Guaicoles</b>			3,8	
Alcoholes	1,2-Etanodiol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,0	[21]
<b>Total Alcoholes</b>			1,0	[4]
Lignina Pirolítica			26,2	[4, 21]
<b>Total Lignina Pirolítica</b>			26,2	
Humina Pirolítica			23,0	[21]
<b>Total Humina Pirolítica</b>			23,0	
<b>Total Compuestos</b>			100,00	

## 4.-Estimación de las propiedades termodinámicas del *bio-oil*

Se ha considerado interesante realizar una estimación de las principales propiedades termodinámicas de los compuestos del *bio-oil*, principalmente la entalpía de formación ( $\Delta H_f$ ) y la energía libre de Gibbs a 298 K ( $\Delta G_f$ ). Para ello, se han empleado tres procedimientos distintos. Por un lado, en el caso de los compuestos más comunes se han podido encontrar sus propiedades termodinámicas en la base de datos del programa *Aspen Hysys*. En el caso de los compuestos de los que se conoce su fórmula estructural, se ha empleado el método de contribución de grupos. Por último, para compuestos de los que hay menos información como es el caso de la humina pirolítica y la lignina pirolítica se ha realizado la estimación de su entalpía de formación aparente a partir de sus datos de análisis elemental y poder calorífico. Una vez estimadas las entalpías de formación de todos los compuestos propuestos, se calculará la entalpía de formación aparente del líquido de pirólisis mediante la composición másica propuesta y se comparará con la entalpía de formación aparente del líquido calculada a partir de los datos experimentales de análisis elemental y poder calorífico. En el Anexo VIII se muestran todas las propiedades estimadas.

### 4.1 Entalpía de formación, energía libre de Gibbs y entropía de cambio de fase (HYSYS)

Se ha empleado la base de datos de *Aspen Hysys* para obtener los valores de las propiedades termodinámicas de aquellos compuestos del líquido de pirólisis de los que existen datos disponibles en dicha base. Para ello, se ha establecido una temperatura de 25 °C y una presión de 1 atm y se han consultado los valores de  $\Delta H_f$  y  $\Delta G_f$ , además del calor específico a presión constante en fase líquida ( $C_p$ ) para cada uno de los compuestos. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 5.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Tabla 5: Propiedades termodinámicas obtenidas mediante HYSYS

GRUPO	Nombre	Fórmula Molecular	$\Delta H_{f, 298 K (l)}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{f, 298 K (l)}$ (kJ/mol)	MM (g/mol)	Cp fase líquida (J/mol K)	$\Delta H_{f, 298 K (l)}$ (kJ/kg)	$\Delta G_{f, 298 K (l)}$ (kJ/kg)	Cp fase líquida (J/kg K)
Aldehídos y cetonas	Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	-139,0	-191,0	30,0	35,0	-4630,2	-6361,1	1164,3
	Acetol	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-419,1	-456,0	74,1	171,7	-5657,5	-6155,9	2317,8
	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-204,5	-232,8	96,1	168,3	-2128,3	-2422,4	1751,6
Ácidos	Ácido Acético	CH <sub>3</sub> COOH	-460,6	-481,7	60,1	91,0	-7670,0	-8021,8	1514,7
	Ácido Glicólico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	-661,9	-635,6	76,1	199,9	-8703,4	-8357,7	2628,5
	Acido Fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-402,6	-423,5	46,0	68,2	-8747,4	-9202,4	1482,2
Azúcares	D-alosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1088,0	-1058,5	180,2	343,7	-6039,2	-5875,2	1907,8
Fenoles y Guaicoles	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	-152,4	-110,8	94,1	170,9	-1619,3	-1177,3	1815,9
	Guaicol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-307,9	-263,4	124,1	203,4	-2480,3	-2121,6	1638,5
	Vanilina	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	-457,9	-429,0	152,1	269,4	-3009,5	-2819,4	1770,6
Alcohol	1,2-Etanodiol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-455,3	-393,4	62,1	162,1	-7335,5	-6337,8	2611,7

## 4.2 Estimación de entalpía de formación, energía libre de Gibbs y entropía de cambio de fase mediante el método de contribución de grupos

Las propiedades termodinámicas de aquellos compuestos propuestos en la composición representativa del *bio-oil* de los que se conoce su fórmula estructural (Anexo II) pero no se disponía de sus valores en la base de datos del programa *Aspen Hysys* han sido estimadas mediante el método de contribución de grupos<sup>[25]</sup>. Para ello se ha considerado que  $\Delta H_f$  y  $\Delta G_f$  no dependen de la presión y se ha seguido el procedimiento que se describe en los Apartados 4.2.1 y 4.2.2. Las Tablas A-1, A-2, A-3 y A-4 que se mencionan en este apartado, se encuentran en el Anexo III.

### 4.2.1 Estimación de la entalpía de formación a 298 K en fase líquida

- I. Estimación de la entalpía de formación en fase gas a 298 K y 1 atm<sup>[25]</sup>.

$$\Delta H_{f,298K(g)}^o = 68,29 + \sum_{i=1}^n N_i \cdot \Delta_{Hi} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $n$  es el número de diferentes grupos funcional que contiene la molécula,  $N_i$  corresponde al número de grupos funcionales  $i$  que forman parte de la molécula y  $\Delta_{Hi}$  es el valor asociado a cada grupo funcional  $i$  que se muestra en la Tabla A-1.

- II. Estimación de la entalpía de formación en fase líquida a 298 K y 1 atm:

$$\Delta H_{f,298K(l)} = \Delta H_{f,298K(g)} - \lambda_{v,298K} \quad \text{Ecuación 2}$$

$\lambda_{v,298K}$  se puede calcular a partir de la  $\lambda_{v,T_{eb}}$  a la temperatura de ebullición ( $T_{eb}$ ) a 1 atm con la Ecuación 3:

$$\lambda_{v,298K} = \lambda_{v,T_{eb}} - (C_{pL} - C_{pV}) \cdot (T_{eb} - 298) \quad \text{Ecuación 3}$$

- III. Estimación de la entalpía de vaporización a la temperatura de ebullición a 1 atm. Para esto se emplea la ecuación de Riedel.

$$\lambda_{v,T_{eb}} = 1,093 \cdot R \cdot T_c \cdot \left[ T_{eb,r} \cdot \frac{(\ln[P_c/101,325] - 1)}{0,93 - T_{eb,r}} \right] \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $T_c$  es el valor de la temperatura crítica (K) de cada compuesto,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $P_c$  es la presión crítica (kPa) y  $T_{eb,r}$  es la temperatura de ebullición reducida del compuesto, la cual se calcula como su temperatura de ebullición (K) a 1 atm dividida por su temperatura crítica (K).

- IV. Como se trata de compuestos de los que no se dispone de datos de su presión crítica y su temperatura crítica, pero sí de su temperatura de ebullición a 1 atm, a partir de esta se puede calcular tanto la temperatura como la presión crítica.



## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

a. Cálculo de  $T_c$ :

Se emplea la siguiente ecuación para compuestos formados por C, H y O:

$$T_c = \frac{T_{eb}}{(0,567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2)} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $T_{eb}$  es la temperatura de ebullición (K) de cada compuesto y los valores de  $\Delta T$  son los asociados a cada grupo funcional, que se muestran en la Tabla A-2.

b. Para el cálculo del  $P_c$  (MPa), se emplea la siguiente ecuación:

$$P_c = \frac{0,101325 \cdot MM}{(0,34 + \sum \Delta P)^2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde MM es la masa molecular de cada compuesto ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $\Delta P$  está asociado con la contribución correspondiente a cada grupo funcional, los valores se muestran en la Tabla A-3.

Los valores de  $\Delta H_{f, 298 K(l)}$  obtenidos se muestran en la Tabla 6.

### 4.2.2 Estimación de la energía libre de Gibbs a 298 K en fase líquida

I. Estimación de la energía libre de Gibbs en fase gas a 298 K y 1 atm<sup>[25]</sup>.

$$\Delta G_{f, 298 K(g)}^o = 53,88 + \sum_{i=1}^n N_i \cdot \Delta G_i \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $n$  es el número de diferentes grupos funcionales que contiene la molécula,  $N_i$  corresponde al número de grupos funcionales  $i$  que forman parte de la molécula y  $\Delta G_i$  es el valor asociado a cada grupo funcional  $i$  que se muestra en la Tabla A-1.

II. Estimación de la energía libre de Gibbs en fase líquida a 298 K y 1 atm.

$$\Delta G_{f, 298 K(l)} = \Delta G_{f, 298 K(g)} - \Delta G_{f, \text{cambio de fase}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

$$\Delta G_{f, \text{cambio de fase}} = \Delta H_{f, \text{cambio de fase}} - 298 \cdot \Delta S_{\text{cambio de fase}} \rightarrow$$

$$\Delta G_{f, \text{cambio de fase}} = \lambda_{v, 298 K} - 298 \cdot \Delta S_{\text{cambio de fase}}$$

A la temperatura de ebullición se trata de un proceso en equilibrio, por lo tanto  $\Delta G^o_f = 0$ .

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T_{eb} \Delta S = 0 \rightarrow \lambda_{v, T_{eb}} - T_{eb} \cdot \Delta S = 0 \rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{cambio de fase}} = \frac{\lambda_{v, T_{eb}}}{T_{eb}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Los valores de  $\Delta G_{f, 298 K(l)}$  obtenidos se muestran en la Tabla 6.

En la tabla también se muestran los valores de entropía de cambio de fase y los calores específicos de fase líquida ( $C_{pl}$ ) que han sido estimados como:

$$C_{pl} = \sum_{i=1}^n \Delta C_{pi} \cdot N_i + 18,83 \cdot m \quad \text{Ecuación 10}$$

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Donde  $n$  es el número de diferentes grupos funcionales que contiene la molécula,  $N_i$  corresponde al número de grupos funcionales  $i$  que forman parte de la molécula,  $m$  es el número de carbonos que requieren una contribución adicional y  $\Delta_{cpi}$  es el valor asociado a cada grupo funcional  $i$  que se muestra en la Tabla A- 4.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

*Tabla 6: Resultados del método de contribución de grupos funcionales*

GRUPO	Nombre	$\Delta H_{f, 298 K} (l)$ (kJ/mol)	$\lambda_v$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{cambio de fase}}$ (J/mol K)	$\Delta G_{f, 298 K} (l)$ (kJ/mol K)	$C_{pl}$ (J/mol K)	MM (g/mol)	$\Delta H_{f, 298 K} (l)$ (kJ/kg)	$\lambda_v$ (kJ/kg)	$\Delta S_{\text{cambio de fase}}$ (J/kg K)	$\Delta G_{f, 298 K} (l)$ (kJ/kg K)	$C_{pl}$ (J/kg K)
Aldehídos y Cetonas	Glicolaldehído	-379,9	57,4	142,0	-285,5	126,2	60,1	-6325,4	956,4	2365,0	-4754,1	2101,3
	Metilglioxal	-349,5	46,0	133,4	-260,4	142,8	72,1	-4849,3	639,0	1851,3	-3612,8	1981,0
	3-hidroxiopropanal	-400,2	57,1	161,7	-270,9	156,6	74,1	-5401,8	770,8	2182,6	-3656,6	2113,6
	2-hidroxi-3-oxobutanal	-565,8	84,2	173,5	-417,4	218,9	102,1	-5542,2	825,2	1699,1	-4089,1	2144,3
	2,3 butanodiona	-275,0	48,4	134,1	-283,5	179,6	86,1	-3194,8	562,5	1557,4	-3293,1	2086,0
	5-(hidroximetil)-2-furaldehído	-237,9	66,9	172,4	-253,4	230,0	126,1	-1886,4	530,6	1367,0	-2009,7	1823,5
	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	-261,0	52,2	137,6	-272,2	213,1	112,1	-2327,9	465,3	1227,2	-2427,5	1900,1
Monoacetato de etilenglicol	-387,9	78,5	170,3	-415,7	258,9	104,1	-3726,4	754,4	1635,8	-3993,3	2487,1	
Azúcares	Levoglucosano	-981,2	165,6	251,7	-599,5	369,0	162,1	-6051,8	1021,6	1552,2	-3697,6	2276,0
	Galactosa	-1240,0	205,0	299,6	-909,4	430,8	180,2	-6882,8	1137,7	1662,9	-5048,0	2391,2
	Cellobiosano	-2017,7	58,5	117,5	-1357,9	782,4	324,3	-6221,9	180,4	362,2	-4187,5	2412,8
	Cellotriosano	-2877,1	46,1	40,5	-1925,9	1133,5	504,4	-5703,5	91,4	80,3	-3818,0	2247,0
	Xilosa	-1073,1	178,9	296,1	-731,5	365,7	150,1	-7147,6	1191,7	1972,6	-4872,6	2435,8
Guaiacoles	Creosol	-298,4	81,9	166,1	-128,8	219,7	138,2	-2159,5	592,8	1202,0	-932,3	1589,9
	Maltol	-484,8	63,0	172,1	-284,8	238,3	126,1	-3844,4	499,6	1364,4	-2258,3	1889,8
	Catecol	-376,1	102,3	197,2	-231,1	202,5	110,1	-3415,3	928,8	1790,8	-2098,5	1839,2
Fenoles	2-6-dimetoxifenol	-486,3	61,2	148,1	-257,9	291,6	154,2	-3154,5	396,8	960,7	-1673,2	1891,7

### 4.3 Cálculo de la entalpía de formación aparente de la lignina pirolítica y de la humina pirolítica a partir del análisis elemental y del poder calorífico

Para el cálculo de la entalpía de formación aparente a partir de los datos del análisis elemental y del poder calorífico que se muestran en la Tabla 2 se ha considerado que todo el carbono del que está compuesto el *bio-oil* se va a convertir en CO<sub>2</sub> en la reacción de combustión, que todo el hidrógeno va a dar lugar a agua (en fase líquida por ser el PCS) y, dado que el porcentaje de nitrógeno es muy bajo y no va a afectar, no se ha considerado que el nitrógeno reaccione en la combustión. Teniendo en cuenta éstas consideraciones se ha empleado la siguiente ecuación:

$$-PCS = \Delta H_{f \text{ productos}} - \Delta H_{f \text{ aparente}} \rightarrow$$
$$\Delta H_{f \text{ aparente}} = \Delta H_{f(\text{CO}_2)_{298\text{K}}} \cdot n_{\text{CO}_2} + \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})_{298\text{K}}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + PCS \quad \text{Ecuación 11}$$

#### 4.3.1 Estimación de la entalpía de formación aparente de la lignina pirolítica a partir de datos experimentales

Mediante el fraccionamiento con disolventes se han separado dos fracciones que provienen de la pirólisis de la lignina, la LMW y la HMW, siendo esta última la que se denomina lignina pirolítica. La fracción HMW contiene los compuestos de mayor masa molecular derivados de la pirólisis de lignina y los datos de su análisis elemental (Tabla 2) se usan para estimar la entalpía de formación aparente de la lignina pirolítica. Para la determinación del poder calorífico superior (PCS) de la lignina pirolítica, se ha empleado el método de Dulong (Ecuación 12) debido a que esta fracción es muy refractaria y no se quemaba correctamente en la bomba calorimétrica:

$$PCS = 33.960 \cdot \left(\frac{\%C}{100}\right) + 144.210 \cdot \left(\frac{\%H}{100} - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{\%O}{100}\right)\right) + 9240 \cdot \left(\frac{\%S}{100}\right) = 25.010,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

*Ecuación 12*

A partir de este valor de PCS y los valores del análisis elemental se ha estimado su entalpía de formación aparente mediante la Ecuación 11, obteniéndose un valor de **-4.510,6 kJ·kg<sup>-1</sup>**.

#### 4.3.2 Estimación de la entalpía de formación aparente de la humina pirolítica mediante método teórico-experimental

En la fracción denominada EIS separada en el fraccionamiento con disolventes y que recoge los compuestos insolubles en agua e insolubles en éter, se encontrarían la

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

humina pirolítica y los azúcares. Partiendo del análisis elemental y del poder calorífico de esta fracción (Tabla 2), se ha calculado la entalpía de formación aparente de la fracción EIS (humina pirolítica y azúcares), obteniéndose un valor de **-6.502,9 kJ·kg<sup>-1</sup>**.

Para estimar de forma separada la entalpía de formación aparente de la humina pirolítica, ha sido necesario calcular en primer lugar, el porcentaje en masa de la mezcla de acuerdo a los porcentajes propuestos en la composición representativa del líquido (composición propuesta en la Tabla 4). Obteniéndose un valor del 62,67 %.

El valor medio de entalpía de formación de los compuestos pertenecientes al grupo de los azúcares se ha obtenido a partir de los correspondientes a cada azúcar. Este valor junto con la entalpía de formación aparente de la fracción EIS y el porcentaje de humina propuesto en la composición representativa del líquido permite obtener el valor de la entalpía de formación aparente de la humina pirolítica.

$$\Delta H_{f \text{ media Azúcares}} = -6.276,2 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta H_{f \text{ aparente Humina+Azúcares}} = \Delta H_{f \text{ Ap. Humina}} \cdot 0,6267 + \Delta H_{f \text{ Ap. Azúcares}} \cdot 0,3733 \rightarrow$$

$$\Delta H_{f \text{ Ap. Humina}} = -6.637,9 \text{ kJ} \cdot \text{kg humina}^{-1}$$

### 4.3.3 Estimación de la entalpía de formación aparente teórico-experimental del *bio-oil* en base húmeda

Mediante los valores de las entalpías de formación obtenidas mediante la base de datos de *Aspen Hysys*, el método de contribución de grupos, las entalpías de formación aparentes calculadas en el Apartado 4.3 y la composición propuesta en la Tabla 2 se ha calculado la contribución de cada uno de los grupos mediante una media ponderada (Tabla 7).

*Tabla 7: Entalpía de formación del bio-oil y contribución de cada uno de los grupos que lo componen*

Grupo	$\Delta H_f$ (kJ/kg <i>bio-oil</i> BS)
Aldehídos y cetonas	-1342,0
Ácidos	-453,1
Azúcares	-859,8
Fenoles	-49,1
Guaicoles	-50,7
Alcoholes	-73,4
Lignina Pirolítica	-1181,8
Humina pirolítica	-1526,7
<b><u>Bio-oil Base Seca</u></b>	<b><u>-5536,5</u></b>

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

En la Tabla A-9 se muestra la contribución de cada compuesto, además del resto de propiedades termodinámicas de estos.

Mediante el valor la entalpía de formación de *bio-oil* en base seca ( $-5536,5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y el contenido en agua de éste cuya  $\Delta H_f = -15.880 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  se ha calculado la entalpía de formación aparente del *bio-oil* en base húmeda obteniéndose un valor de  **$- 8.360,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}_{\text{bio-oil}}^{-1}$** .

### 4.4 Estimación de la entalpía de formación aparente del *bio-oil* a partir de datos experimentales

Mediante los resultados del análisis elemental y del poder calorífico superior realizados al *bio-oil* (Tabla 2) se ha calculado su entalpía de formación aparente mediante la Ecuación 11, obteniéndose un valor de  **$-7.122,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$** .

Si se compara este valor con el obtenido en el apartado anterior ( $- 8.360,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) se obtiene una diferencia del 15 %.

## 5.- Estudio experimental del efecto de la cantidad de catalizador y la utilización de una o dos etapas en el proceso de HDO del *bio-oil*

En este apartado se van a mostrar los resultados del estudio experimental acerca de la influencia del tratamiento de HDO en el *bio-oil*. Durante el apartado de resultados se hará un especial énfasis en la modificación de las propiedades del *bio-oil* mediante dicho tratamiento y en la influencia de la cantidad de catalizador en este proceso.

### 5.1 Materiales, métodos y análisis

#### 5.1.1 Materiales

- *Bio-oil* BTG cuya caracterización ha sido mostrada en el Apartado 3
- Hidrógeno con una pureza 99,999 % de la marca *Air Liquide*.
- Catalizador comercial de rutenio sobre carbono (Ru/C) con un 5 % en masa de Rutenio de la marca Sigma Aldrich.

#### 5.1.2 Procedimiento experimental para la realización de los experimentos de HDO

A continuación, se explica de forma resumida el procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de los experimentos de HDO. Una información más amplia se muestra en el Anexo IV.

Todos los experimentos de HDO se han llevado a cabo en un reactor discontinuo, tanto para el líquido como para el hidrógeno. Se trata de un reactor de tipo autoclave con agitación PARR HP/HT serie 4570 y modelo 4575, con un volumen de 500 mL y que puede trabajar a presiones de hasta 350 bar. Para llevar a cabo dichos experimentos se introducía una masa conocida de *bio-oil* y de catalizador en el reactor. A continuación, se introducía hidrógeno hasta una presión de aproximadamente 40 bar. Posteriormente, en los experimentos llevados a cabo mediante una única etapa de HDO, se aumentaba la temperatura hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> y, una vez alcanzada, se mantenía durante cuatro horas. Cuando se utilizaron dos etapas, el procedimiento era similar salvo que a la temperatura de 250 °C se estableció un periodo isoterma de 2 h, transcurrido el cual se aumentó nuevamente la temperatura con una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar una temperatura final de 350 °C, la cual fue mantenida durante 2 h más.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

En los experimentos de HDO llevados a cabo en este TFG, se han obtenido cuatro fases, una fase gaseosa, una fase sólida, y dos fases líquidas, una orgánica y otra acuosa, que se han separado, cuantificado y caracterizado mediante el proceso que se describe a continuación.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se espera a que la temperatura en el reactor sea de 25 °C y se recuperan los distintos productos. A través de una de las salidas del reactor situada en la parte superior, se extrae el gas generado haciéndolo pasar a través de un contador volumétrico de gases para conocer el volumen de gas una vez finalizada la reacción. Se recoge parte de dicho gas en una bolsa para posteriormente determinar su composición mediante cromatografía de gases con detectores de conductividad térmica y de ionización de llama (GC-TCD/FID) en un equipo de la marca Agilent modelo 7890<sup>a</sup>. En el Anexo V se muestra un breve resumen de las condiciones del método cromatográfico utilizado y un ejemplo de los resultados que se obtiene. Éste análisis junto con el volumen de gas generado, y las condiciones ambientales de presión y temperatura, se utiliza para cuantificar la masa de gas que se produce en la reacción. A continuación, se abre completamente el reactor y se recupera el producto líquido junto con el catalizador vertiéndolos en un vaso de precipitados previamente pesado. En todos los experimentos, una pequeña fracción (aproximadamente el 3 % del total) no se pudo recoger por gravedad y se cuantificó mediante la limpieza del reactor con acetona y la posterior eliminación de la acetona en rotavapor. Posteriormente, se separaron la fase orgánica y la fase acuosa mediante decantación. Debido a la diferencia de densidades, viscosidades y polaridades la fase acuosa ocupaba rápidamente la parte superior del vaso al hacerlo girar lentamente con la mano. Una vez separadas, la fase acuosa, que tiene una apariencia similar al agua, se reserva para su posterior caracterización. La fase orgánica se disuelve en diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y se filtra para separar y cuantificar el sólido, el cual contendrá el catalizador junto con el posible producto sólido formado en la reacción. El papel de filtro donde se retiene el catalizador y el sólido se lavan repetidamente con diclorometano para evitar cuantificar compuestos de la fase líquida como fracción sólida. A esta cantidad de sólido, se le suma el separado mediante filtrado de la fracción extraída del reactor con ayuda de la acetona. La fase orgánica disuelta en diclorometano se guarda en el frigorífico para su posterior análisis.

La fase sólida que queda en los filtros se introduce en la estufa durante 4 h a 105 °C y se pesa. A este valor obtenido se le descuenta el peso correspondiente al peso del catalizador de ese experimento, y este valor se contabiliza como producto sólido de la reacción.



## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

El diclorometano que se encuentra junto con la fase orgánica se elimina en el rotavapor a 36 °C y 0,3 bar(a) para eliminar el disolvente. La cantidad de fase orgánica generada se calcula sumando la cantidad total recogida del reactor y la cantidad recogida después de evaporar la acetona de limpieza en el rotavapor, menos la masa de sólidos retenida en los filtros y la masa de fase acuosa.

### 5.1.3 Condiciones de operación utilizadas en los experimentos de HDO

Como se ha comentado en la introducción, hasta la realización de este Trabajo Fin de Grado no se había realizado ningún estudio sobre la reacción de hidrodeseoxigenación de líquidos de pirólisis de biomasa lignocelulósica en el GPT, ni en la instalación utilizada se había trabajado con hidrógeno a presión. Por esta razón, los dos primeros experimentos fueron utilizados simplemente para poner en marcha la instalación y sus resultados no han sido incluidos en esta memoria. Del mismo modo, en el experimento realizado con la menor cantidad de catalizador (3 g) se obtuvo como producto, además de gas, una mezcla muy viscosa de sólidos, fase orgánica y fase acuosa que apenas se pudo extraer del reactor y que no se caracterizó por lo que únicamente se mostrarán los resultados obtenidos en los otros cuatro experimentos.

En base a lo observado en dichos experimentos previos, se estableció utilizar una presión inicial de 40 bar de hidrógeno (aproximadamente 1,2 g), una cantidad de *bio-oil* de 150 g. Como catalizador se ha empleado Ru/C y se ha mantenido una velocidad de agitación de 1000 rpm. En estos experimentos, se ha estudiado el efecto de la cantidad de catalizador sobre la reacción de HDO, el cual ha sido variado entre 3 y 9,8 g, además del efecto de la utilización una o dos etapas en el tratamiento de HDO. Las Figuras 9 y 10 muestran la evolución de la temperatura en los experimentos realizados con una sola rampa (7,5 gCat\_1R, 5 gCat\_1R y 9,8 gCat\_1R) y en el que se realizó con dos etapas (7,5 gCat\_2R).

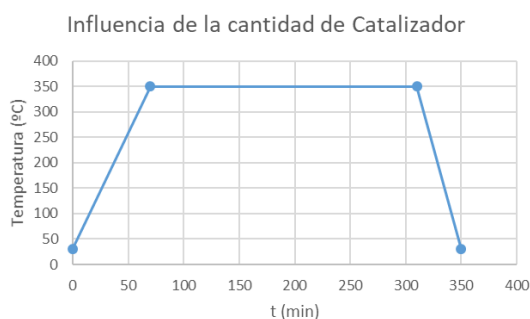


Figura 9: Rampa de calentamiento para estudiar la influencia del catalizador

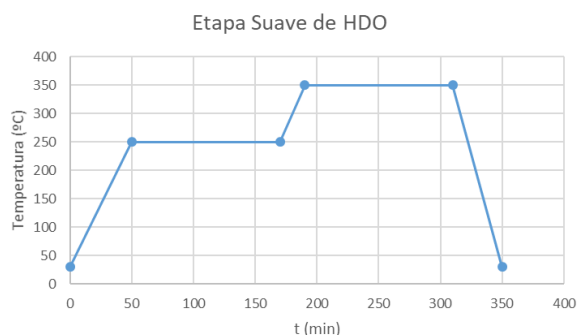


Figura 10: Rampa de calentamiento para estudiar la influencia de una etapa suave

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Las condiciones de operación utilizadas en los experimentos realizados se recogen en la Tabla 8:

*Tabla 8: Condiciones de Operación*

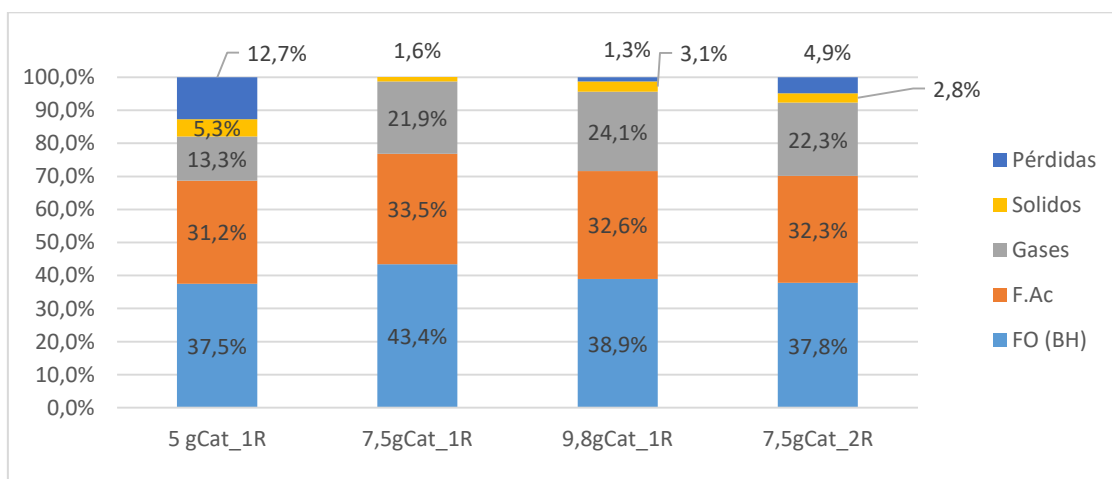
Exp Nº	Masa de <i>bio-oil</i> (g)	Masa Cat (g)	Presencia de H <sub>2</sub>	V <sub>Agitación</sub> (rpm)	Nº de rampas	T <sub>final</sub> Rampa (°C)	Nomenclatura
1	150,92	7,50	No*	300	1	250	(Exp. Previo)
2	197,07	5,00	Si	300	1	250	(Exp. Previo)
3	147,30	7,51	Si	1000	1	350	7,5 gCat_1R
4	150,15	7,51	Si	1000	2	250/350	7,5 gCat_2R
5	150,12	5,00	Si	1000	1	350	5 gCat_1R
6	150,06	3,00	Si	1000	1	350	3 gCat_1R
7	150,40	9,81	Si	1000	1	350	9,8 gCat_1R

\*: Se empleó ácido fórmico

## 5.2 Resultados

### 5.2.1 Distribución de productos

En la Figura 11 se recogen los resultados de la distribución de productos de la reacción. Estos valores se han calculado como el porcentaje de la masa de cada uno de los cuatro productos principales de la reacción entre la suma de las masas de los reactivos de la misma, es decir, el *bio-oil* original y el hidrógeno introducido.



*Figura 11: Distribución de los Productos*

La cantidad de pérdidas en los experimentos varía entre el 1,3 y el 12,7 %. El mayor porcentaje de sólido producido se obtiene cuando el catalizador se encuentra en menor proporción. Cabe resaltar que, como se ha comentado, cuando se utilizaron únicamente 3 g de catalizador se obtuvo como producto de la reacción principalmente

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

un sólido carbonoso. En lo que se refiere a la fase acuosa, los rendimientos obtenidos fueron bastante similares e independientes de la masa de catalizador y del número de etapas.

El porcentaje de fase orgánica se encontró entre un 37,5 % para el experimento 5 gCat\_1R y un 43,4 % en el caso del experimento 7,5 gCat\_1R. Sin embargo, la tendencia con la masa de catalizador no es lineal y se obtuvo un mayor rendimiento cuando se utilizaron 7,5 g de catalizador que en el caso de los 9,8 g. El menor rendimiento a esta fase se dio en el experimento 9,8 gCat\_1R, lo que se ha atribuido al aumento del rendimiento a fase gas, por lo que se observa que cuanto mayor sea la masa de catalizador utilizada mayor será el rendimiento a dicha fase gaseosa

### 5.2.2 Producto gaseoso

La masa de cada una de las especies de gases no condensables generadas en los experimentos, así como el poder calorífico de la mezcla de gases, se muestran en la Tabla 9.

*Tabla 9: Generación de Gases*

Experimento	GENERACIÓN DE GASES (g)											PCS <sub>Gas</sub> (kJ/kg)
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Eteno	PPD <sup>A</sup>	I-But <sup>B</sup>	ButD <sup>C</sup>	Suma HC's	
5 gCat_1R	0,35	16,58	0,61	1,06	0,62	0,42	0,01	0,04	0,05	0,43	2,62	9.334,2
7,5 gCat_1R	0,18	27,94	0,24	2,30	0,98	0,75	0,00	0,03	0,08	0,99	5,13	8.779,7
9,8 gCat_1R	0,24	28,74	0,66	3,87	1,21	0,77	0,01	0,04	0,08	0,90	6,87	10.956,9
7,5 gCat_2R	0,19	28,88	0,17	2,26	0,86	0,59	0,00	0,00	0,06	0,68	4,44	7.764,5

\* A: Propadieno; B: Iso-Butano; C: 1,3 – Butadieno.

La masa de los diferentes gases una vez finalizada la reacción se vio afectada por la cantidad de catalizador utilizada y también, aunque en menor medida, por la utilización de una o dos etapas en el proceso de HDO. La masa de dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros presentes en la mezcla de gases una vez finalizada la reacción aumentó con la cantidad de catalizador, siendo este aumento significativamente mayor entre los experimentos que utilizan 5 y 7,5 g de catalizador que entre este último y el que se realizó con 9,8 g. Además, se aprecian unos valores más bajos de hidrógeno y monóxido de carbono para el experimento 7,5gCat\_2R. Cabe la pena destacar la gran diferencia entre la masa de dióxido de carbono generada y la masa del resto de gases, lo que indica que durante el proceso de HDO se han producido numerosas reacciones de descarboxilación. Por último, no se observa una dependencia lineal del poder calorífico de los gases de salida con la cantidad de catalizador empleada, sino que se encontró un mínimo cuando se utilizaron 7,5 g de catalizador (7,5gCat\_1R).

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

### 5.2.3 Fase Acuosa

*Contenido en agua, número total ácido (TAN) y carbono orgánico total (TOC)*

Los resultados de caracterización de las fases acuosas obtenidas se presentan en la Tabla 10.

*Tabla 10: Análisis de la Fase Acuosa.*

Experimento	%H <sub>2</sub> O	TAN (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>F.AC.</sub> )	TOC
5 gCat_1R	87,20 %	105	8,10 %
7,5 gCat_1R	92,35 %	87	6,69 %
9,8 gCat_1R	92,52 %	69	5,46 %
7,5 gCat_2R	91,45 %	91	7,10 %

El porcentaje de agua de las fases acuosas presentó un aumento con la cantidad de catalizador, lo cual, junto con los menores valores de acidez y de carbono orgánico total indican que la concentración de ácidos y otros compuestos orgánicos presentes en las fases acuosas depende de la cantidad de catalizador empleada. La menor presencia de compuestos con carácter ácido en las fases acuosas vendría a significar que todo el producto líquido obtenido de la reacción de HDO, tanto fase orgánica como fase acuosa, presentó una menor cantidad de ácidos, ya que éstos se van a repartir entre la fase acuosa y la orgánica, aunque mostrando mayor afinidad por la primera. Por último, las propiedades de la fase acuosa obtenida en el experimento llevado a cabo con dos rampas (7,5 gCat\_2R) presentaron valores intermedios entre las de las fases acuosas del experimento con 5 gCat\_1R y del 7,5 gCat\_1R.

### 5.2.4 Fase orgánica

*Análisis elemental, poder calorífico superior y contenido en agua*

En la Tabla 11 se recogen los valores del análisis elemental, poder calorífico y contenido en agua de las fases orgánicas obtenidas en el tratamiento de HDO, así como los del *bio-oil* original para su comparación. Los datos del análisis elemental y del poder calorífico se muestran en base seca.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Tabla 11: Análisis elemental, PCS y contenido en agua de la Fase Orgánica

Experimento	Análisis Elemental (BS)				PCS (BS) (kJ/kg)	%H <sub>2</sub> O
	%C	%H	%O	%N		
<i>Bio-oil</i>	59,68	5,94	34,19	0,19	18.302	27,3
5 gCat_1R	78,99	7,92	12,90	0,19	33.596	3,15
7,5 gCat_1R	77,92	7,95	13,89	0,24	34.742	0,81
9,8 gCat_1R	78,51	8,30	12,90	0,29	35.038	2,76
7,5 gCat_2R	78,34	7,56	13,84	0,26	34.337	4,07

De los resultados obtenidos se puede destacar que después del proceso de HDO se ha conseguido reducir el porcentaje de oxígeno inicial, que era casi del 35 % en base seca, a valores en torno al 13 % tras las 4 h de reacción. Además, no se aprecia una dependencia en la reducción con la cantidad de catalizador. Entre otras razones no es posible una mayor reducción del contenido en oxígeno debido a que el proceso de hidrogenación no elimina por completo los ácidos, cetonas y aldehídos, ya que parte de estos reaccionan con el hidrógeno para dar lugar a alcoholes.

Otros autores<sup>[26]</sup> que han caracterizado mediante análisis elemental las fases orgánicas obtenidas del tratamiento HDO del *bio-oil*, también determinaron una reducción significativa del contenido en oxígeno, sin embargo, no mejoraron los resultados obtenidos en los experimentos realizados en este Trabajo de Fin de Grado. Estos autores también estudiaron la influencia de la temperatura en el proceso de HDO empleando como catalizador NiMo.

En el caso del contenido en hidrógeno, se puede decir que éste aumenta alrededor de un 30 % tras el tratamiento de HDO, pasando del 6 % en base seca en el *bio-oil* original a valores de entre 7,5 y 8,3 %. Además, el contenido en hidrógeno sí que muestra una dependencia lineal con la masa de catalizador, siendo mayor cuanto más cantidad de catalizador se utiliza. Los contenidos en carbono de las fases orgánicas obtenidas en el HDO son bastante similares entre sí (77 - 79 %) y significativamente mayores que el del *bio-oil* original (60 %).

Por otro lado, el poder calorífico se ha casi duplicado pasando de 18 MJ/kg en el caso del *bio-oil* inicial, a superar en todos los experimentos el valor de 33 MJ/kg, observándose una relación con la cantidad de catalizador empleado. El poder calorífico de la fase orgánica obtenida en el experimento llevado a cabo en dos etapas (7,5 gCat\_1R) es menor si lo comparamos con el que se emplea la misma cantidad de catalizador (7,5 gCat\_1R).

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

El contenido en agua de las fases orgánicas obtenidas del HDO presenta en todos los casos valores inferiores al 5 %, por lo que se puede decir que mediante dicho tratamiento se obtienen fases orgánicas con contenidos en agua significativamente menores al del *bio-oil* original (27,3 %). Los bajos valores de contenido en agua presentes en las fases orgánicas obtenidas del tratamiento de HDO evidencian un cambio en los compuestos orgánicos con respecto a los presentes en el *bio-oil*. El agua presente al finalizar la reacción muestra preferentemente una tendencia a formar una fase acuosa diferenciada que a formar una disolución o una emulsión con los compuestos orgánicos obtenidos del HDO, debido a que éstos presentan ahora un carácter marcadamente más apolar. Por último, cabe destacar que se apreció una mayor fluidez y un color más anaranjado en el experimento realizado con la mayor cantidad de catalizador (9,8 gCat\_1R)

*Solubilidad en hexano, número total ácido y contenido en fenoles mediante el método Folin-Ciocalteu*

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos en alguno de los análisis de caracterización llevados a cabo a las fases orgánicas y al *bio-oil* original.

*Tabla 12: Análisis tras la HDO.*

Experimento	TAN (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>Fo</sub> )	Solubilidad en Hexano	Fenoles
<i>Bio-oil</i>	89	4,93 %	10%
5 gCat_1R	37	32,34 %	16%
7,5 gCat_1R	33	24,79 %	16%
9,8 gCat_1R	28	38,10 %	15%
7,5 gCat_2R	32	22,06 %	16%

La solubilidad en hexano ha aumentado desde valores del 5 % en el *bio-oil* original a valores superiores al 20 % en las fases orgánicas procedentes del tratamiento de HDO. Esto indica que dichas fases presentan un carácter más apolar tal y como señalaban los contenidos en agua. El carácter más apolar guarda igualmente relación con el aumento del contenido en hidrógeno debido a reacciones de hidrogenación y a la disminución del contenido en oxígeno debido principalmente a reacciones de descarboxilación, como se ha visto en el análisis de los productos gaseosos de la reacción.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Entre la multitud de compuestos que forman el líquido de pirólisis los que principalmente le confieren acidez son los ácidos carboxílicos y los fenoles<sup>[20]</sup>. Por ello, el número ácido total representa una medida indirecta de la concentración de ambos.

En los resultados se puede observar una disminución en la acidez total de un valor inicial de 89 mg<sub>KOH</sub> / g<sub>bio-oil</sub> a valores inferiores a 40 mg<sub>KOH</sub> / g<sub>FO</sub> en todas las fases orgánicas obtenidas del tratamiento de HDO. Además, cuanto mayor es la masa de catalizador empleada en el proceso, menor es la cantidad de ácidos en la fase orgánica, lo cual, combinado con los análisis de la fase acuosa citados previamente, muestra una reducción global de la cantidad de compuestos con carácter ácido.

La concentración de fenoles determinada mediante el método de Folin-Ciocalteu aumenta desde un 10 % en masa de ácido gálico equivalente hasta valores superiores al 15 %, sin apreciarse una relación con la cantidad de catalizador ni el número de etapas empleadas. Estos valores superiores de fenoles pueden ser debidos a la depolimerización de los compuestos de lignina pirolítica de elevado peso molecular en compuestos fenólicos, lo que también concuerda con la solubilidad total de las fases orgánicas del tratamiento de HDO en diclorometano, que es el disolvente utilizado para separar la lignina pirolítica de alto peso molecular del *bio-oil*. Otros autores también han señalado que durante el tratamiento de HDO se producen reacciones de depolimerización de la fracción lignínica contenida en el *bio-oil*<sup>[16]</sup>.

### *Contenido en ácidos mediante GC-MS previo tratamiento de esterificación*

Además de determinar el número total ácido y la cantidad de fenoles mediante el método de Folin-Ciocalteu, la cantidad de ácidos en la fracción orgánica se ha contabilizado mediante GC-MS realizando previamente una esterificación con 1- butanol y analizando únicamente el ion con relación masa carga (m/z) 56,3. La lista con los ácidos encontrados en cada una de las muestras se puede encontrar en el Anexo VI. En la Figura 12 se muestran la suma de los valores de las áreas totales de todos los ésteres formados para todas las fases orgánicas dividida por la masa de muestra esterificada. En todos los experimentos se puede observar una reducción significativa en la cantidad de ácidos en comparación con el *bio-oil* de partida. Por otro lado, se observa que se consigue la mayor reducción de ácidos en el experimento 9,8 gCat\_1R. Esto junto con la mayor cantidad de dióxido de carbono en los gases indica que en este experimento se produce una mayor descarboxilación. Además, en el proceso en dos etapas se observa una menor eliminación de ácidos que en el caso de emplear una con la misma cantidad de catalizador.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

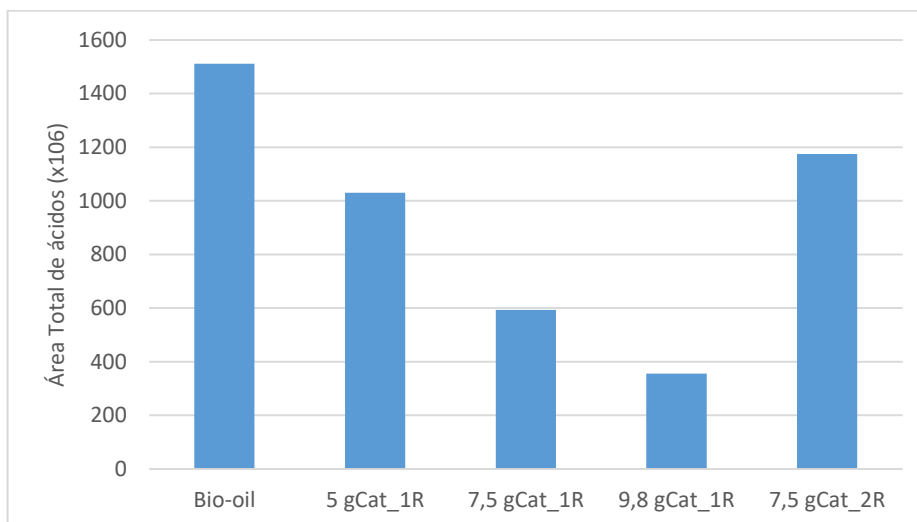


Figura 12: Cantidad de ácidos mediante GC-MS

### *Análisis mediante Espectrometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)*

En la Figura 13 se muestra el análisis del FTIR tanto del *bio-oil* de partida como de las distintas fases orgánicas obtenidas en los experimentos de HDO. Se puede observar una diferencia significativa entre el análisis de las fases orgánicas del HDO y el *bio-oil* original. Las diferencias más llamativas son la desaparición de la banda de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente con el grupo funcional C-O característico de los carbohidratos. También se observa una disminución en la banda de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que corresponde con el enlace presente en los alcoholes y los ácidos, además de una ligera reducción de la banda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los dobles enlaces del carbono, lo que vuelve a indicar que durante el proceso de HDO se han producido reacciones de hidrogenación de los compuestos presentes en la fase orgánica.

Por otro lado, se observa que tras los experimentos de HDO aumentan las bandas de  $1200$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  que son las correspondientes a la vibración de los enlaces C-C de los alcoholes, ésteres y ácidos carboxílicos, y a los enlaces  $-\text{CH}_3$  de flexión. Además, se observa un aumento significativo en la banda de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los aldehídos.

No se puede apreciar una diferencia cualitativa significativa entre los grupos funcionales de las fases orgánicas obtenidas en los distintos experimentos de HDO. Sí que se observa una diferencia en la absorbancia correspondiente con los grupos funcionales C-C de los alcoholes y C-O característico de los carbohidratos, siendo notablemente menor cuanto mayor cantidad de catalizador se ha empleado.



## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

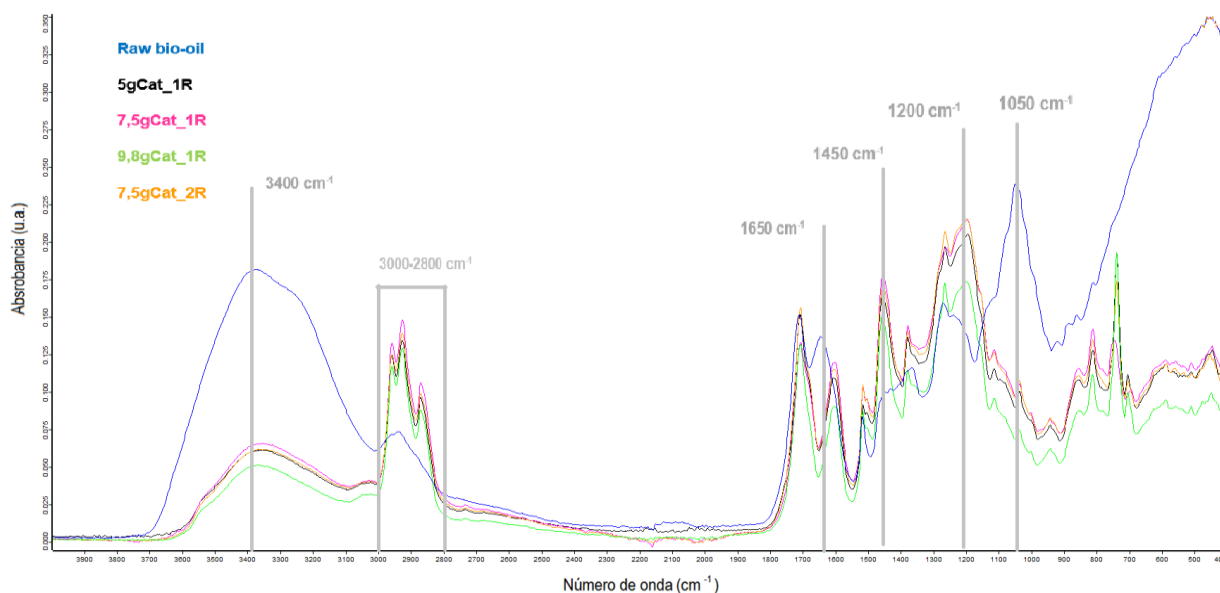


Figura 13: Análisis del FTIR.

Análisis mediante Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS) sin pretratamiento de las muestras

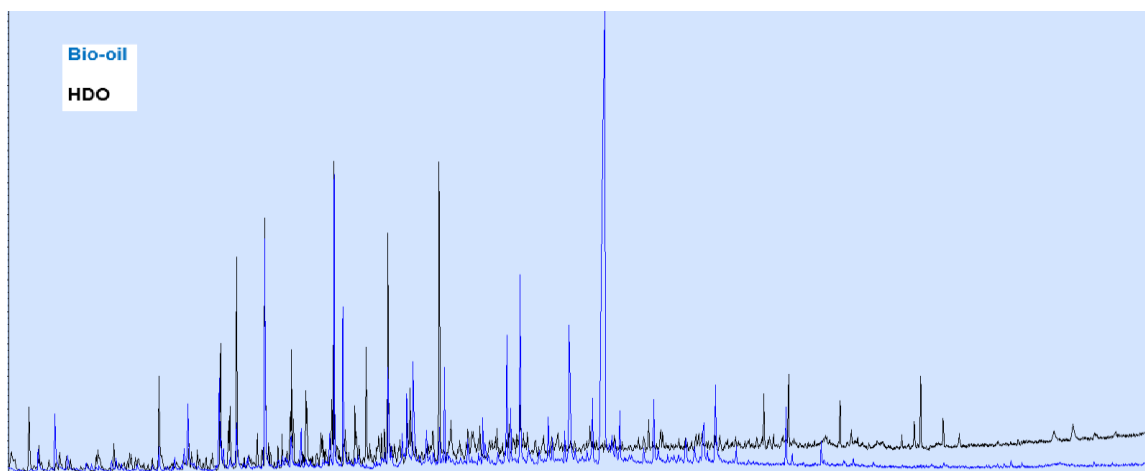


Figura 14: Cromatograma del bio-oil y fase orgánica después de la HDO en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En la Figura 14 se pueden observar superpuestos los cromatogramas del *bio-oil* original y de una de las fases orgánicas tras el proceso de HDO.

Analizando ambos cromatogramas, se puede observar una diferencia tanto cualitativa como cuantitativa en la composición de ambos. Destaca la reducción de los metoxifenoles y la aparición de más compuestos fenólicos, probablemente debido a la pérdida del grupo metoxi durante el tratamiento de HDO. También se puede destacar la desaparición de los azúcares analizables mediante GC-MS, aspecto que también había sido apuntado por los resultados del análisis FTIR. En el Anexo VII se muestra

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

un listado de los distintos compuestos determinados mediante este método junto con sus correspondientes porcentajes en área.

Por otro lado, entre los distintos análisis de las fases orgánicas del HDO se observa una diferencia cuantitativa en los compuestos, pero no cualitativa. En el Anexo VII se muestra una tabla con los compuestos encontrados en cada fase y los cromatogramas de las fases orgánicas del HDO superpuestos.

### *Análisis mediante Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS) de las fracciones solubles en hexano*

Se ha analizado el efecto del tratamiento mediante HDO en la composición de las fracciones solubles en hexano. En la Figura 15 se muestran superpuestos, los cromatogramas de los compuestos solubles en hexano del *bio-oil* (negro) y de la fase orgánica después del HDO (azul).

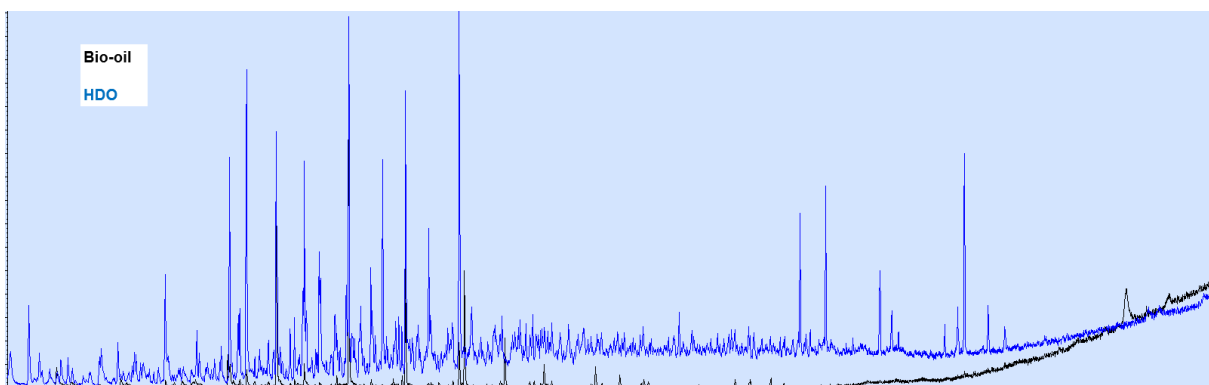


Figura 15: Cromatograma del *bio-oil* y fase orgánica después de la HDO en Hexano.

Se observa que en la fase orgánica obtenida del HDO hay una mayor cantidad de compuestos solubles en hexano. Este resultado concuerda con los valores más elevados de solubilidad en hexano de las fases orgánicas que se ha comentado en apartados anteriores. Sin embargo, entre las distintas fases orgánicas se aprecia una diferencia cuantitativa pero no cualitativa.

### *Análisis mediante Ionización con Electrospray Transformada de Fourier y Espectrometría de Masas (ESI-FT-MS)*

El *bio-oil* de partida y la fase orgánica del experimento 7,5gCat\_1R se han analizado en el laboratorio del Departamento de Química de la Universidad Federal de Sergipe, São Cristóvão–SE, Brasil mediante ESI-FT-MS. Cabe destacar que esta potente técnica ha sido utilizada por un número reducido de autores para la caracterización de *bio-oil*, pero no ha sido hasta el momento utilizado para la caracterización de las fracciones orgánicas producidas en el tratamiento de HDO [27].

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

De los resultados por ahora analizados, se puede destacar que en el tratamiento de HDO la composición de la fracción orgánica del *bio-oil* ha variado significativamente. Además, los compuestos con tres y cuatro átomos de oxígeno han disminuido considerablemente, mientras que los compuestos con dos átomos de oxígeno han aumentado de 155 en el *bio-oil* inicial a 347 en la fase orgánica tratada. Este aumento puede ser debido a la depolimerización de los compuestos de elevado peso molecular, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en apartados anteriores. Estos análisis han evidenciado también la ocurrencia de reacciones de hidrogenación, ya que por ejemplo en el *bio-oil* original se ha detectado una especie de masa molecular 177,05498 Da, que no se ha encontrado en la muestra del tratamiento de HDO, aunque en esta muestra ha aparecido una molécula de masa 179,10705 Da que se corresponde exactamente con la hidrogenación de una insaturación.

### *Análisis mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)*

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos de los análisis GPC realizados en el laboratorio del Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Zaragoza. De acuerdo a estos resultados, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ) no presentan una dependencia lineal con la cantidad de catalizador, obteniéndose un mínimo para el experimento llevado a cabo con 9,8 g de catalizador, lo cual concuerda con la menor viscosidad observada en la fase orgánica obtenida de dicho experimento. Por otro lado, tanto el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) como el peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ) son significativamente mayores en las fases orgánicas obtenidas del tratamiento de HDO que en el *bio-oil* original. Aunque como se ha comentado anteriormente, la lignina pirolítica de alto peso molecular parece sufrir reacciones de depolimerización durante el tratamiento de HDO, el aumento del peso molecular promedio tras el tratamiento de HDO indica que durante dicho proceso también se producen reacciones de polimerización. Otros autores que han caracterizado mediante GPC las fases orgánicas obtenidas del tratamiento HDO de *bio-oil*, también determinaron que el peso molecular promedio aumenta tras el tratamiento<sup>[16]</sup>. De acuerdo con estos autores<sup>[16]</sup>, que además llevaron a cabo tratamientos de HDO por separado a la fracción soluble en agua del *bio-oil* y a la fracción insoluble en agua, el peso molecular promedio de la fracción soluble en agua aumenta durante el tratamiento de HDO, mientras que el peso molecular promedio de la fracción lignínica (insoluble en agua) disminuye tras el tratamiento de HDO. En el mismo sentido, otros autores afirman que en el tratamiento de HDO a partir de los azúcares reactivos presentes en el *bio-oil* se forman estructuras

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

aromáticas de elevado peso molecular<sup>[28]</sup> y coque<sup>[29]</sup>. Una gráfica de la distribución de pesos moleculares se muestra en el Anexo IX.

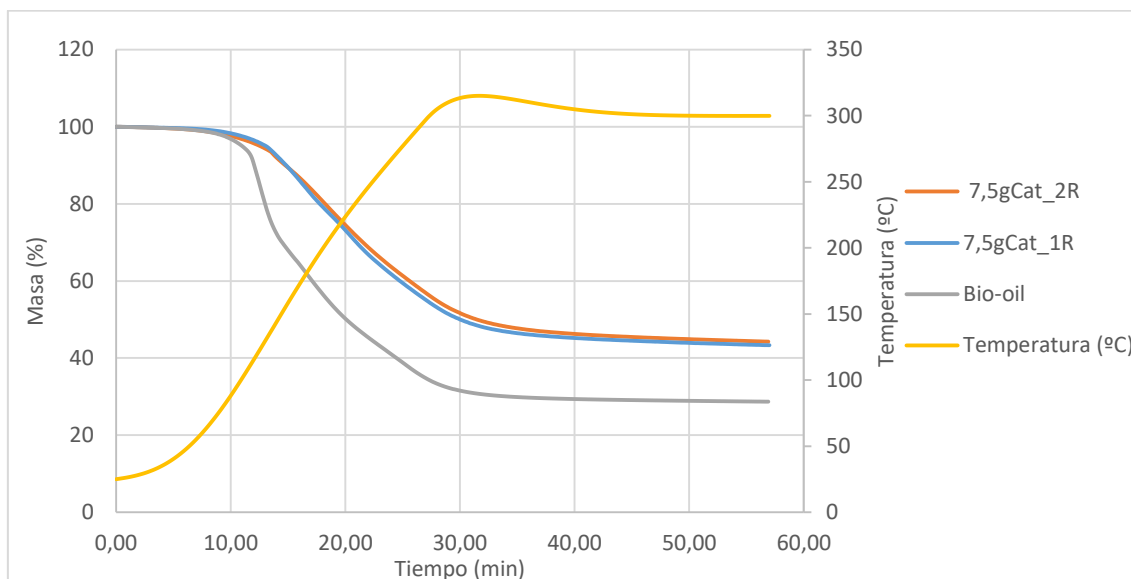
Tabla 13 Resultados del GPC:

Experimento	Mn	Mw	PDI
<i>Bio-oil</i>	249,8	264,8	1,06
5 gCat_1R	502,4	949,6	1,89
7,5 gCat_1R	510,1	974,3	1,91
9,8 gCat_1R	357,0	867,5	2,43
7,5 gCat_2R	496,0	937,4	1,89

### *Termogravimetría*

El *bio-oil* y algunas de las fracciones orgánicas obtenidas del tratamiento de HDO han sido analizadas mediante termogravimetría para estimar la fracción detectable mediante cromatografía de gases, que en este caso será útil para interpretar los datos de los análisis de destilación simulada. En la Figura 16 se muestran los resultados de someter al *bio-oil* y las fases orgánicas de los experimentos 7,5gCat\_1R y 7,5gCat\_2R a un análisis termogravimétrico y la evolución de la temperatura en dicho análisis. Se puede observar una diferencia importante entre el *bio-oil* y las fases orgánicas cuando se alcanza la temperatura de 100 °C, lo que es debido a la mayor cantidad de agua presente en el *bio-oil*. Sin embargo, no se aprecia apenas diferencia entre las dos fases orgánicas mostradas. De acuerdo a estos análisis, en el caso del *bio-oil* original aproximadamente el 73 % de la muestra se habría devolatilizado al hacer este análisis termogravimétrico, mientras que en el caso de las muestras orgánicas provenientes del HDO el porcentaje devolatilizado se encontraría en torno al 58 %. Si se tiene en cuenta que el *bio-oil* original contiene alrededor de un 27 % en agua, la fracción orgánica destilable será del 46 %, mientras que en las fases orgánicas esta fracción destilable sería superior al 53 % en ambos casos dado su reducido contenido en agua.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA



*Figura 16: Análisis Termogravimétrico.*

### *Destilación simulada*

En la Tabla 14 se muestran los resultados de los análisis de destilación del *bio-oil* de partida y la fase orgánica del experimento 7,5gCat\_1R realizados en el laboratorio del Grupo de Procesos Catalíticos para la Valorización de Residuos de la Universidad del País Vasco. Se muestra la fracción de compuestos destilables del *bio-oil* a una temperatura inferior a 212 °C, a una temperatura entre 212 y 343 °C y a una temperatura superior a 343 °C. Se puede observar una disminución significativa de la cantidad de compuestos destilables a una temperatura inferior a 212 °C que se reduce a una cuarta parte de la del *bio-oil* original. En el caso de combustible ligero (LCO) se reduce de un 16,5 a un 9,9 % y la fracción pesada apenas se reduce un 1 %. Estos valores explican el aumento de la masa molecular promedio que se comentaba en el análisis GPC. Algunos resultados más de este análisis se muestran en el Anexo X.

*Tabla 14: Análisis de la destilación simulada.*

	Gasolina (< 212 °C) (% masa)	LCO (212-343 °C) (% masa)	HCO (>343 °C) (% masa)
<i>Bio-oil</i>	51,93	35,95	12,12
7,5gCat_1R	27,53	49,35	23,12
<i>Bio-oil*</i>	23,89	16,54	5,57
7,5gCat_1R*	5,52	9,89	4,63

\* Teniendo los resultados de la termogravimetría y la selectividad a fase orgánica

### 5.3 Efectividad del HDO

#### *Agua generada y consumo de hidrógeno*

En la Tabla 15 Se muestran los valores de consumo de hidrógeno y de cantidad de agua generada en el tratamiento de HDO. La cantidad de agua generada muestra una notable diferencia en los experimentos que emplean 5 y 7,5 g de catalizador. Entre los valores obtenidos con 7,5 y 9,8 g de catalizador se observa una diferencia pequeña, al igual que no se aprecia una gran diferencia entre el uso de una o de dos etapas.

Por otro lado, el consumo de hidrógeno muestra para todos los experimentos un valor superior al 70 %, mostrando un máximo cuando se emplean 7,5 g de catalizador, ya sea en una o en dos etapas, siendo ligeramente superior en el primer caso.

*Tabla 15: Resultados del HDO*

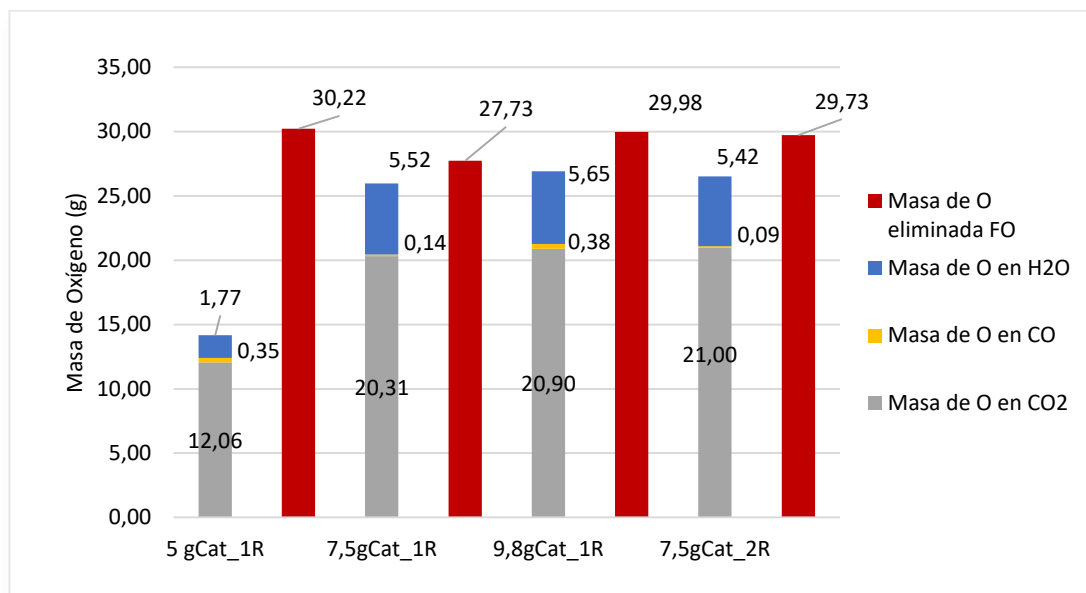
Experimento	H <sub>2</sub> O Generada (g)	Consumo de H <sub>2</sub> (%)
5 gCat_1R	1,99	70,9
7,5 gCat_1R	6,22	85,5
9,8 gCat_1R	6,36	80,1
7,5 gCat_2R	6,10	84,3

#### *Distribución del oxígeno eliminado*

En la Figura 17 se muestra la distribución de la eliminación del oxígeno tras el proceso de HDO. En esta figura, se puede observar que en los experimentos (7,5gCat\_1R, 7,5gCat\_1R y 7,5gCat\_2R) guarda una elevada concordancia entre el oxígeno eliminado de los compuestos orgánicos del *bio-oil* y el oxígeno contabilizado en los productos de la reacción en los que se sabe se elimina el oxígeno (agua generada, dióxido de carbono y monóxido de carbono). Sin embargo, la cantidad de oxígeno eliminada, contabilizada como la diferencia entre el oxígeno de los compuestos orgánicos del *bio-oil* y el oxígeno de los compuestos orgánicos de las muestras obtenidas del HDO, es siempre algo mayor a la suma del oxígeno presente en los productos fundamentales que contienen oxígeno, por lo que se cree que existe algún otro compuesto en el que se elimina el oxígeno que no ha sido tenido en cuenta en este balance o que no se ha cuantificado en la reacción.

Por otro lado, la masa de oxígeno eliminada tanto en forma de dióxido de carbono como de agua es muy similar para para los experimentos llevados a cabo con 7,5 y 9,8 g de catalizador. Se indica que apenas se produce monóxido de carbono cuando se emplean dos rampas.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

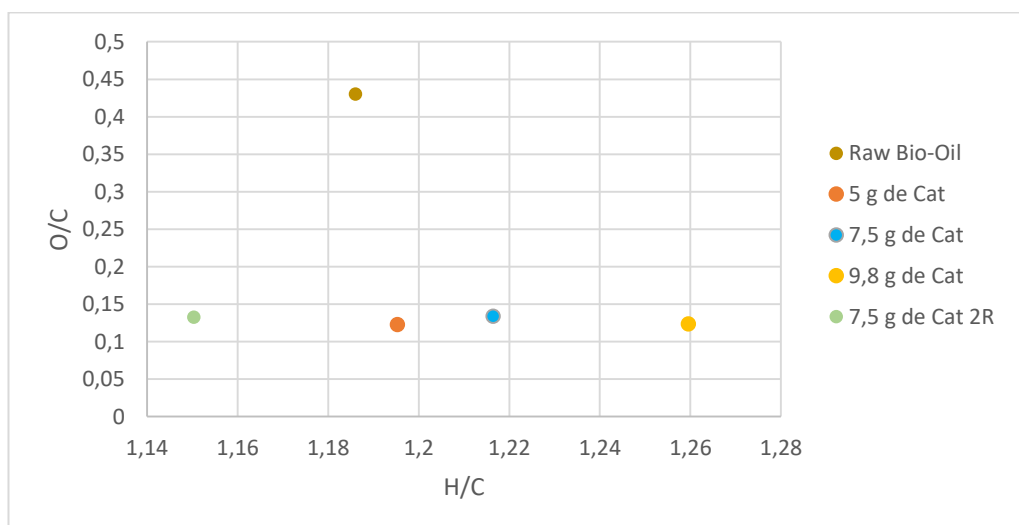


*Figura 17: Distribución de la eliminación de O*

### *Diagrama de Van Krevelen*

En el diagrama de Van Krevelen (*Figura 18*) se puede observar que la influencia de la masa del catalizador es mínima en la ratio molar O/C en base seca, el cual se mantiene entre valores de 0,1 y 0,15 cuando inicialmente era de casi 0,45.

Sí se aprecia una notable diferencia en la ratio molar H/C en base seca, por lo que se aprecia una dependencia con la masa de catalizador en esta variable. Cabe destacar que el valor para la reacción en dos etapas es inferior incluso al del *bio-oil* de partida, lo que es debido entre otros factores al aumento del porcentaje en carbono y a la eliminación de hidrógeno en forma de agua.



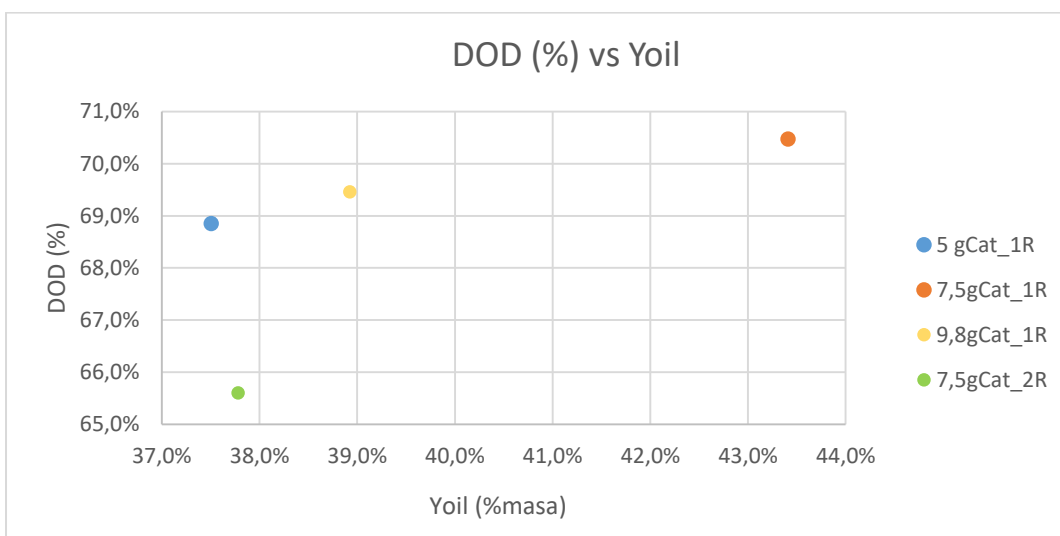
*Figura 18: Diagrama de Van Krevelen*

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

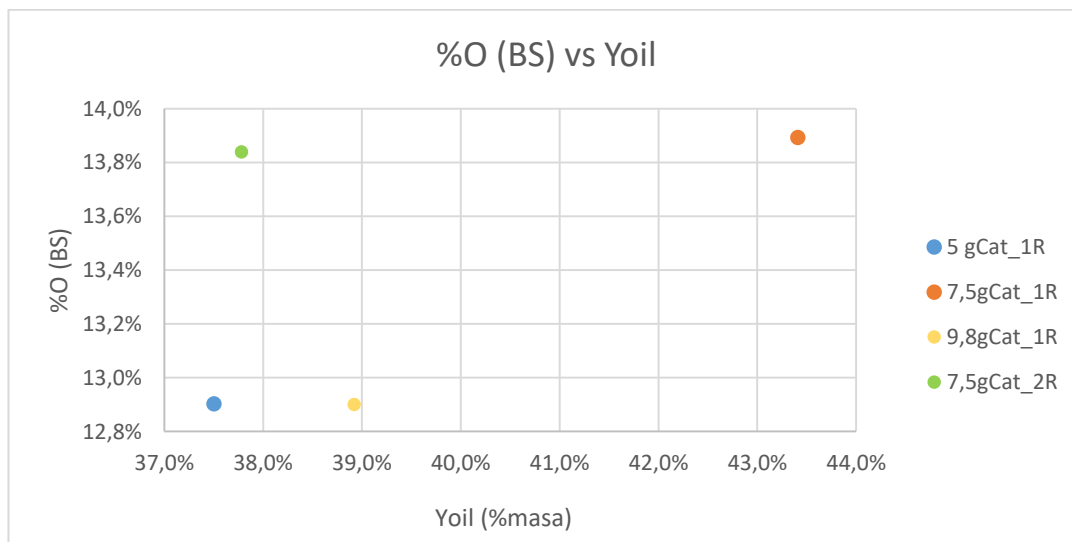
### *Grado de desoxigenación y selectividad a fase orgánica*

En la Figura 19 se representa el grado de desoxigenación (DOD) frente a la selectividad a fase orgánica ( $Y_{oil}$ ), donde se observa que para una cantidad de catalizador de 7,5 g se obtiene un mayor valor de DOD y de  $Y_{oil}$ . Por lo tanto, según estos resultados emplear 7,5 g de catalizador sería lo óptimo.

Sin embargo, en la Figura 20 se observa que el contenido de oxígeno en base seca es menor para el experimento 9,8gCat\_1R. Por lo tanto, realmente se elimina mayor cantidad de oxígeno en el experimento 9,8gCat\_1R, lo cual, junto con un menor consumo de hidrógeno comparado con el experimento 7,5gCat\_1R, una mayor relación H/C y un poder calorífico ligeramente superior favorecerían la elección de esta cantidad de catalizador.



*Figura 19: DOD vs  $Y_{oil}$*



*Figura 20: %O vs  $Y_{oil}$*



## 6.-Conclusiones

Este Trabajo de Fin de Grado se divide básicamente en tres partes:

- a) Se ha propuesto una composición simple pero representativa de los líquidos de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica.
- b) se ha avanzado en la estimación de las propiedades termodinámicas de los líquidos de pirólisis y de sus componentes.
- c) se ha realizado un estudio experimental de la reacción de hidrodeseoxigenación (HDO) de los líquidos de pirólisis.

La composición representativa de los líquidos de pirolisis ha sido utilizada para la estimación de la entalpía de formación aparente del *bio-oil*. Para ello, se ha estimado la entalpía de formación de cada uno de los compuestos de los líquidos de pirolisis mediante su consulta en bases de datos, mediante el método de contribución de grupos y a partir de datos de su caracterización, para finalmente obtener el valor final como la media ponderada de las entalpías de formación de todos los compuestos presentes. Además, la entalpía de formación del *bio-oil* ha sido también estimada a partir de los datos experimentales de análisis elemental y poder calorífico, obteniéndose una diferencia entre esta entalpía de formación y la estimada a partir de la composición propuesta del 15 %.

En los experimentos de HDO, se ha estudiado principalmente la influencia de la cantidad de catalizador de Ru/C utilizada en el proceso de hidrodeseoxigenación catalítica (HDO) en un reactor discontinuo, con una presión inicial de hidrógeno de 40 bar, una temperatura final de reacción de 350 °C y un tiempo isoterma de reacción de 4 h. Además, también se ha estudiado el efecto de utilizar dos etapas en el tratamiento de HDO, manteniendo la reacción durante 2 h a 250 °C y posteriormente elevándola hasta 350 °C y manteniéndola otras 2 h.

Estos experimentos se han realizado con el objetivo de reducir el contenido en oxígeno para causar un efecto positivo en las características de corrosividad, estabilidad y poder calorífico del *bio-oil*. De este modo, el *bio-oil* podría asemejar en mayor medida sus propiedades a las de los combustibles derivados del petróleo.

Los cuatro productos obtenidos de la reacción se han cuantificado y caracterizado, si bien los mayores esfuerzos se han hecho con las fases orgánicas. En la caracterización aplicada a las fases orgánicas se han llevado a cabo los siguientes análisis: análisis elemental, poder calorífico superior, cantidad de agua, solubilidad en hexano, cantidad de fenoles, termogravimetría, CG-MS, ácidos mediante por GC-MS

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

de la muestra pretratada mediante esterificación con butanol, FTIR, ESI-FT-MS, GPC y número total ácido, entre otros. La caracterización de las fases orgánicas ha mostrado una reducción del contenido de oxígeno (del 34 al 13%). El poder calorífico superior y el contenido en hidrógeno han aumentado de 17 a 35 MJ/kg y del 7,4 al 8,4 % respectivamente. La solubilidad en hexano también ha aumentado del 5 al 38 %, lo que implica una reducción de la polaridad del *bio-oil* tratado. Esto puede ser debido a la reducción de la cantidad de ácidos, lo que se confirma con los resultados del TAN, GC-MS y FTIR. Todo esto implica una mejora en la estabilidad y un aumento del poder calorífico considerable. Sin embargo, se observan signos de repolimerización en los resultados del GPC.

Este Trabajo de Fin de Grado me ha permitido trabajar en una instalación de alta presión con hidrógeno, y observar las precauciones que requiere el trabajo con estos equipos. También, he aprendido a emplear equipos y técnicas analíticas que hasta ahora desconocía. Además, he observado el funcionamiento de los grupos de investigación y la importancia de la colaboración entre sus integrantes para el desarrollo de los proyectos.

### 7.-Trabajos Futuros

A partir de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta las características del reactor y los métodos que se puede implementar, se plantea la realización de los siguientes experimentos:

- Estudiar otras temperaturas de reacción y otras presiones iniciales a la hora de trabajar para que se puedan alcanzar presiones de trabajo más elevadas.
- Extraer más resultados de los análisis ESI-FT-MS y realizar la cuantificación de los compuestos determinados mediante GC-MS.
- Ampliar la caracterización de las fracciones orgánicas tratadas, prestando especial atención a la determinación de grupos funcionales.
- Estudiar el efecto del uso de otros catalizadores de metales nobles, tanto en la selectividad a las distintas fases como de las propiedades de la fase orgánica tratada.
- Realizar un tratamiento ácido posterior al proceso de HDO para favorecer la eliminación de alcoholes a compuestos insaturados y realizar de nuevo una etapa de HDO.

## 8.-Bibliografía

1. Routray, K., Barnett, K.J., Huber, G.W., *Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oils*. Energy Technology, **2017**. 5(1): p. 80-93.
2. *World Crude Oil Production*. Energy Information Administration of the USA; Disponible en: [https://ycharts.com/indicators/world\\_crude\\_oil\\_production](https://ycharts.com/indicators/world_crude_oil_production) Último acceso: [05/09/2017].
3. *Gasoline Uses*. Energy Information Administration of the USA; Disponible en: [www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=gasoline\\_use](http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=gasoline_use) Último acceso: [08/09/2017].
4. Oasmaa, A., Fonts, I., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Garcia-Perez, M., *Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review*. Energy & Fuels, **2016**. 30(8): p. 6179-6200.
5. Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D., *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A: General, **2011**. 407(1): p. 1-19.
6. Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, **2006**. 20(3): p. 848-889.
7. *Un salvavidas para una empresa de biocombustible*. MIT Technology Review; Disponible en: <https://www.technologyreview.es/s/3841/un-salvavidas-para-una-empresa-de-biocombustible> Último acceso: [08/09/2017].
8. Huber, G.W., Corma, A., *Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass*. Angewandte Chemie International Edition, **2007**. 46(38): p. 7184-7201.
9. Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. Chemical Reviews, **2006**. 106(9): p. 4044-4098.
10. Zacher, A.H., Olarte, M.V., Santosa, D.M., Elliott, D.C., Jones, S.B., *A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research*. Green Chemistry, **2014**. 16(2): p. 491-515.
11. Nolte, M.W., Shanks, B.H., *A Perspective on Catalytic Strategies for Deoxygenation in Biomass Pyrolysis*. Energy Technology, **2017**. 5(1): p. 7-18.
12. Elkasabi, Y., Mullen, C.A., Pighinelli, A.L.M.T., Boateng, A.A., *Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts*. Fuel Processing Technology, **2014**. 123: p. 11-18.
13. Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., *Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2009**. 48(23): p. 10324-10334.
14. Wildschut, J., Iqbal, M., Mahfud, F.H., Cabrera, I.M., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., *Insights in the hydrotreatment of fast pyrolysis oil using a ruthenium on carbon catalyst*. Energy & Environmental Science, **2010**. 3(7): p. 962-970.
15. Huynh, T.M., Armbruster, U., Atia, H., Bentrup, U., Phan, B.M.Q., Eckelt, R., Nguyen, L.H., Nguyen, D.A., Martin, A., *Upgrading of bio-oil and subsequent co-processing under FCC conditions for fuel production*. Reaction Chemistry & Engineering, **2016**. 1(2): p. 239-251.
16. de Miguel Mercader, F., Groeneveld, M.J., Kersten, S.R.A., Geantet, C., Toussaint, G., Way, N.W.J., Schaverien, C.J., Hogendoorn, K.J.A.,

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

- Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units.* Energy & Environmental Science, **2011**. 4(3): p. 985-997.
17. Ardiyanti, A.R., Khromova, S.A., Venderbosch, R.H., Yakovlev, V.A., Heeres, H.J., *Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.* Applied Catalysis B: Environmental, **2012**. 117: p. 105-117.
  18. Cordero-Lanzac, T., Palos, R., Arandes, J.M., Castaño, P., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Bilbao, J., *Stability of an acid activated carbon based bifunctional catalyst for the raw bio-oil hydrodeoxygenation.* Applied Catalysis B: Environmental, **2017**. 203: p. 389-399.
  19. Pucher, H., Schwaiger, N., Feiner, R., Ellmaier, L., Pucher, P., Chernev, B.S., Siebenhofer, M., *Biofuels from liquid phase pyrolysis oil: a two-step hydrodeoxygenation (HDO) process.* Green Chemistry, **2015**. 17(2): p. 1291-1298.
  20. Stankovikj, F., McDonald, A.G., Helms, G.L., Garcia-Perez, M., *Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins.* Energy & Fuels, **2016**. 30(8): p. 6505-6524.
  21. Stankovikj, F., McDonald, A.G., Helms, G.L., Olarte, M.V., Garcia-Perez, M., *Characterization of the Water-Soluble Fraction of Woody Biomass Pyrolysis Oils.* Energy & Fuels, **2017**. 31(2): p. 1650-1664.
  22. Choi, Y.S., Johnston, P.A., Brown, R.C., Shanks, B.H., Lee, K.-H., *Detailed characterization of red oak-derived pyrolysis oil: Integrated use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2014**. 110: p. 147-154.
  23. Oasmaa, A., Kuoppala, E., Solantausta, Y., *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid.* Energy & Fuels, **2003**. 17(2): p. 433-443.
  24. Atienza-Martínez, M., Fonts, I., Salafranca, J., de la Iglesia, O., Sánchez, J.L., *Caracterización de líquidos de pirólisis para su posterior tratamiento mediante separación o hidrotatamiento.* VI Jornada de Jóvenes investigadores del I3A, **2017**.
  25. R. H. Perry, Green, D.W., *Perry's Chemical Engineer's Handbook.* 7 ed. 1999: McGraw-Hill. p. 2-340 a 2-374.
  26. Kadarwati, S., Hu, X., Gunawan, R., Westerhof, R., Gholizadeh, M., Hasan, M.D.M., Li, C.-Z., *Coke formation during the hydrotreatment of bio-oil using NiMo and CoMo catalysts.* Fuel Processing Technology, **2017**. 155(Supplement C): p. 261-268.
  27. Stankovikj, F., Tran, C.-C., Kaliaguine, S., Olarte, M.V., Garcia-Perez, M., *Evolution of Functional Groups during Pyrolysis Oil Upgrading.* Energy & Fuels, **2017**. 31(8): p. 8300-8316.
  28. Kadarwati, S., Oudenhoven, S., Schagen, M., Hu, X., Garcia-Perez, M., Kersten, S., Li, C.-Z., Westerhof, R., *Polymerization and cracking during the hydrotreatment of bio-oil and heavy fractions obtained by fractional condensation using Ru/C and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2016**. 118: p. 136-143.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH  
DE BIOMASA

29. Wang, H., Male, J., Wang, Y., *Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds*. ACS Catalysis, **2013**. 3(5): p. 1047-1070.

# ANEXOS

## Anexo I: Especificaciones de los análisis realizados

Todas las masas han sido medidas en una balanza de precisión.

### Análisis a las Fases Orgánicas

#### Análisis Elemental (% en masa)

Se ha empleado un microanalizador de la marca Leco modelo CHN628.

#### Poder Calorífico Superior (kJ/kg)

Se ha empleado una bomba calorimétrica de la marca IKA modelo C7000, donde se ha pesado para cada fase orgánica una cantidad de aproximadamente 0,3 g.

#### Contenido en agua Karl Fischer (% masa de agua)

Se ha diluido una masa de aproximadamente 0,2 g en una cantidad de diclorometano para adecuarlo a la sensibilidad del equipo de medida, y mediante el Karl-Fischer se ha calculado su contenido en agua.

#### Cantidad de Fenoles (% en masa de ácido gálico equivalente)

Se ha empleado el método Folin Ciocalteu para calcular el porcentaje en masa de ácido gálico equivalente mediante el siguiente procedimiento: se pesan aproximadamente 0,3 g de las fases orgánicas en un vial de 15 mL con 5 mL de metanol y 5 mL de agua destilada y se agita hasta que se disuelva, así se consigue una disolución de aproximadamente 500 mg/L. Posteriormente, se extraen 40  $\mu$ L y se adicionan a 3,16 mL de agua desionizada. Después se añaden 200  $\mu$ L de reactivo Folin Ciocalteu (Sigma-Aldrich F9252), se agita durante 8 minutos y se añaden 600  $\mu$ L de una disolución acuosa al 20 % en carbonato sódico. Se mantiene durante 2 h a temperatura ambiente para la aparición de color y se mide su absorbancia a 765 nm en un espectrómetro marca Shimadzu y modelo Mini1240. Además de las muestras a analizar se preparan 8 disoluciones de ácido gálico entre 50 y 500 mg/L para realizar una recta de calibrado<sup>[20]</sup>.

#### Solubilidad en Hexano (% en masa)

Se pesan en un vial aproximadamente 0,2 g de cada fase orgánica y se añaden 4 mL de hexano. Después, se introduce en el equipo de ultrasonidos durante 30 minutos. A continuación, se vierte el hexano en un vaso de evaporación previamente pesado, se vuelve a pesar y se introduce en un baño de arena a 80 °C. Una vez transcurrida una

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

hora, se vuelve a pesar el vaso de evaporación, y mediante la diferencia de masas se calcula la fracción soluble en hexano.

### Número Total Ácido (TAN) mediante valoración ácido-base ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{FO}}$ )

Se pesan aproximadamente 0,15 g de la fase orgánica en un vaso de precipitados y se añaden 20 mL de disolvente (85 mL tolueno, 30 mL iso-propanol y 5 mL de agua) y se valora frente a KOH 0,10 M hasta que su pH sea superior a 7, cuando se detiene la valoración.

El TAN se calcula con la siguiente ecuación:

$$TAN = \frac{(V_{\text{KOH}} - 0,1) \cdot 5,611}{\text{Masa de FO}}$$

Donde el valor de 0,1 corresponde a la cantidad de KOH necesaria para neutralizar el disolvente empleado.

### Análisis de la distribución de pesos moleculares mediante GPC

Este análisis se ha realizado en el laboratorio del Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Zaragoza.

### Determinación de la composición de los líquidos tratados mediante GC-MS (% área).

Se han realizado dos análisis en el GC-MS:

- Análisis de las fases orgánicas disueltas en diclorometano. Se pesan aproximadamente 0,1 g de fase orgánica y se disuelve en diclorometano.
- Análisis de los compuestos solubles en Hexano. Se pesan aproximadamente 0,2 g de fase orgánica y se diluye en 4 mL de hexano, tras introducirlo 30 minutos en el equipo de ultrasonidos. Se extrae el hexano en un vial para su posterior análisis.

Para estos dos análisis se ha empleado una columna: DB-17 MS con una temperatura inicial de 45 °C, (Tiempo inicial = 10 min), y dos rampas, la primera de 3 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 250 °C, que se mantiene durante 3 minutos. Tras este periodo isoterma se implementa otra rampa, de nuevo con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta alcanzar los 310 °C. El detector MS tiene una temperatura de 230 °C y de inyección de 280 °C. Además, mide relaciones m/z entre 50 y 550.



## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

### Esterificación y posterior análisis mediante GC-MS

Este procedimiento se ha empleado para estudiar la concentración de ácidos en las distintas fases orgánicas obtenidas y en el *bio-oil* original. Se pesan aproximadamente 0,15 g de fase orgánica, se añade 1 mL de 1-butanol y una gota de ácido sulfúrico concentrado. Se introduce 5 minutos en el equipo de ultrasonidos. Una vez transcurrido este tiempo, se mantiene en un baño de arena a 60 °C durante 30 minutos. A continuación, se añaden 3 mL de NaCl (10% en masa) y 1,5 mL de heptano. Se separa la fracción de heptano y se reserva para su análisis mediante GC-MS.

La columna y la rampa de calentamiento utilizada ha sido la misma que en los dos métodos anteriormente descritos. También se ha medido en SCAN, pero los resultados han sido únicamente analizados teniendo en cuenta el ion con  $m/z$  56.3. Se han integrado las áreas de los ácidos butil ésteres y se ha dividido para la masa exacta de muestra que se ha sometido a la esterificación.

### Destilación simulada

Este análisis se ha realizado en el laboratorio del Grupo de Procesos Catalíticos para la Valorización de Residuos de la Universidad del País Vasco de acuerdo a la norma ASTM-D86.

### Análisis termogravimétrico

Se ha realizado un análisis termogravimétrico en un equipo Jupiter modelo STA 449. Se ha utilizado una cantidad de muestra de aproximadamente 70 mg, se ha utilizado una velocidad de calentamiento de la muestra de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 300 °C, la cual ha sido mantenida durante 30 min.

### Análisis a la Fase Acuosa

#### Contenido en agua mediante el método Karl Fischer (% en masa)

Se ha diluido una masa de aproximadamente 0,2 g de fase acuosa previamente filtrada a través de un filtro de 45  $\mu$ m en una cantidad pesada en una balanza de precisión de THF conocida, y mediante el Karl-Fischer se calcula su contenido en agua. Fue necesario filtrar estas muestras ya que la disolución contenía pequeñas partículas sólidas que se vio que tenían un efecto negativo en este análisis.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

### Número Total Ácido (TAN) mediante valoración ácido-base ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{FO}}$ )

Se pesan 0,15 g de la fase acuosa en un vaso de precipitados y se añaden 20 mL de agua destilada y unas gotas de fenolftaleína. Se agita y se valora frente a KOH 0,10 M hasta el viraje del indicador.

El TAN se calcula con la siguiente ecuación:

$$TAN = \frac{V_{KOH} \cdot 5,611}{Masa\ de\ FO}$$

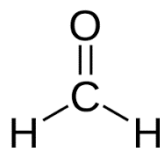
### Carbono Orgánico Total (% en masa)

Se ha diluido una masa de aproximadamente 0,2 g de fase acuosa previamente filtrada a través de un filtro de 45  $\mu\text{m}$  en una cantidad pesada en una balanza de precisión de agua destilada conocida, y mediante un analizador de carbono orgánico total de la marca Shimadzu y modelo TOC-L se calcula su contenido de carbono orgánico total.

## Anexo II: Estructura de los compuestos propuestos

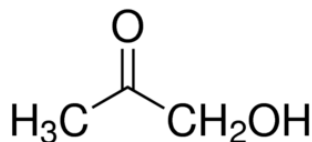
- Formaldehído:

<b>Fórmula</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	-19,0



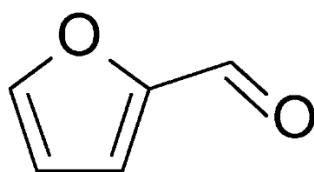
- Acetol (Hidroxiopropanona):

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	145,0



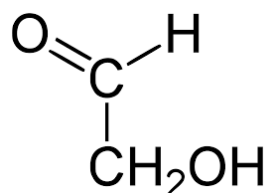
- Furfural:

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	162,0



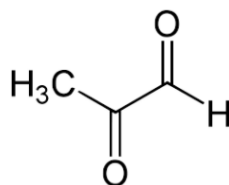
- Glicolaldehído:

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	131,0



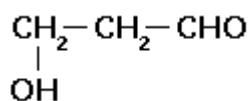
- Metilglioxal

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	72,0



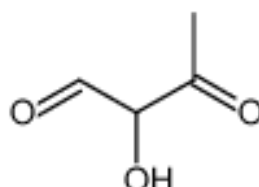
- 3-Hidroxiopropanal

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	80,0



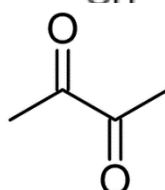
- 2-Hidroxi-3-oxobutanal

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	212,5,0



- 2,3-Butanodiona

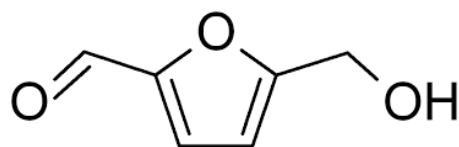
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	88,0



HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

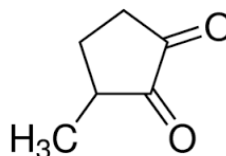
- 5-(Hidroximetil)-2-furaldehído

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>115,0</b>



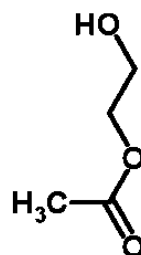
- 3-Metil-1,2-cyclopentanodiona

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>106,0</b>



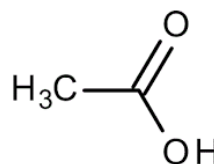
- Monoacetato de Etilenglicol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>188,0</b>



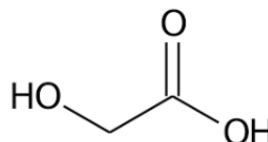
- Ácido Acético

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>118,0</b>



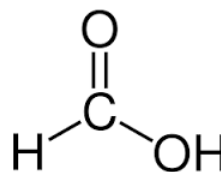
- Ácido Glicólico

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>100,0</b>



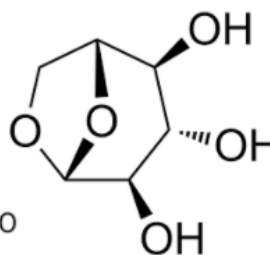
- Acido Fórmico

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>101,0</b>



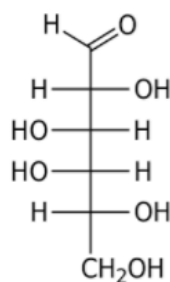
- Levoglucosano

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>385,0</b>



- Galactosa

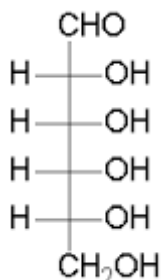
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>411,0</b>



HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

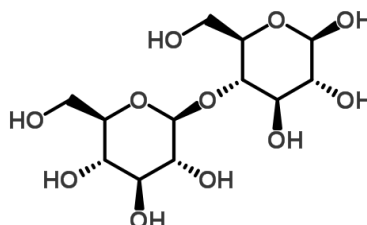
- D-alosa

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>410,0</b>



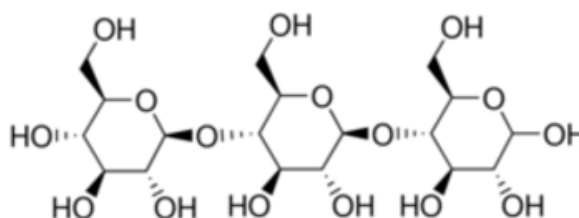
- Cellobiosan

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>667,9</b>



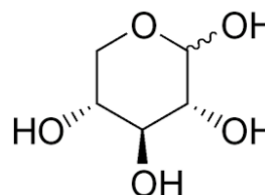
- Cellotriosan

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>865,2</b>



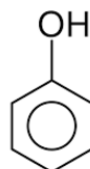
- Xilosa

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>331,0</b>



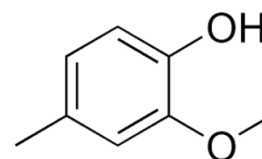
- Fenol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O</b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>181,7</b>



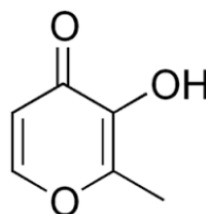
- Creosol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>220,0</b>



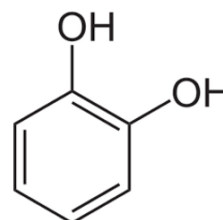
- Maltol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>93,0</b>



- Catecol

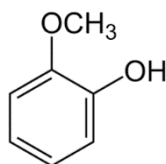
<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>245,5</b>



HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

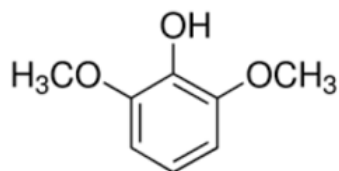
- Guaicol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>205,0</b>



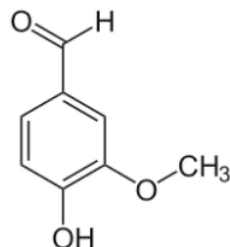
- 2-6-Dimetoxifenol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>261,0</b>



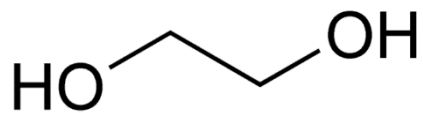
- Vanilina

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>285,0</b>



- 1,2-Etanodiol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>T de Ebullición(°C)</b>	<b>197,3</b>



HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

## Anexo III: Método de contribución de grupos funcionales, valores empleados

Tabla A-1: Valores de  $\Delta_{Hi}$  del método de contribución de grupos funcionales


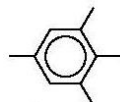

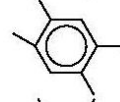

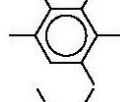
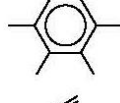




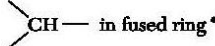









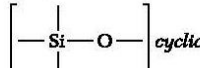
**TABLE 2-388 Atomic Group Contributions to Estimate  $\Delta H_{f298}^\circ$  and  $\Delta G_{f298}^\circ$**

	$\Delta_H$	$\Delta_G$		$\Delta_H$	$\Delta_G$
<b>Nonring Increments</b>			<b>Oxygen Increments (Cont.)</b>		
—CH <sub>3</sub>	-76.45	-43.96	—CHO (aldehyde)	-162.03	-143.48
—CH <sub>2</sub> —	-20.64	8.42	—COOH (acid)	-426.72	-387.87
			—COO— (ester)	-337.92	-301.95
—CH	29.89	58.36	=O (except for above)	-247.61	-250.83
			<b>Nitrogen Increments</b>		
—C—	82.23	116.02	—NH <sub>2</sub>	-22.02	14.07
=CH <sub>2</sub>	-9.63	3.77	—NH (nonring)	53.47	89.39
=CH	37.97	48.53	—NH (ring)	31.65	75.61
=C—	83.99	92.36	—N— (nonring)	123.34	163.16
=C=	142.14	136.70	—N= (nonring)	23.61	—
≡CH	79.30	77.71	—N= (ring)	55.52	79.93
≡C—	115.51	109.82	=NH	93.70	119.66
<b>Ring Increments</b>			—CN	88.43	89.22
—CH <sub>2</sub> —	-26.80	-3.68	—NO <sub>2</sub>	-66.57	-16.83
			<b>Sulfur Increments</b>		
—CH	8.67	40.99	—SH	-17.33	-22.99
			—S— (nonring)	41.87	33.12
—C—	79.72	87.88	—S— (ring)	39.10	27.76
			<b>Halogen Increments</b>		
=CH (aromatic or cyclic olefin)	2.09	11.30	—F	-251.92	-247.19
			—Cl	-71.55	-64.31
=C— (aromatic or cyclic olefin)	46.43	54.05	—Br	-29.48	-38.06
			—I	21.06	5.74
<b>Oxygen Increments</b>					
—OH (alcohol)	-208.04	-189.20			
—OH (phenol)	-221.65	-197.37			
—O— (nonring)	-132.22	-105.00			
—O— (ring)	-138.16	-98.22			
—C=O (nonring)	-133.22	-120.50			
—C=O (ring)	-164.50	-126.27			

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Tabla A-2 Valores de  $\Delta_{Ti}$  del método de contribución de grupos funcionales

**TABLE 2-383 Group Increments for the Ambrose Method**

Group description	$\Delta_r$	$\Delta_f$	$\Delta_v$	Group description	$\Delta_r$	$\Delta_f$	$\Delta_v$
—CH <sub>3</sub>	0.138	0.2260	55.1	<b>Aromatic Compounds (Cont.)</b>			
	0.138	0.2260	55.1		0.468	0.8840	222
	0.095	0.2200	47.1		0.468	0.8840	222
	0.018	0.1960	38.1		0.418	0.8040	222
=CH <sub>2</sub>	0.113	0.1935	45.1		0.368	0.7240	222
=CH—	0.113	0.1935	45.1		0.220	0.5150	148
=C—	0.070	0.1875	37.1	in fused ring*			
=C=	0.088	0.1610	35.1	<b>Nonring Increments</b>			
≡CH	0.038	0.1410	35.1	—OH	Use Eq. (a), below	Use Eq. (b), below	
≡C—	0.038	0.1410	35.1	—O—	0.138	0.160	
<b>Ring Increments</b>					0.220	0.282	
	0.090	0.1820	44.5	—CHO	0.220	0.220	
	0.090	0.1820	44.5	—COOH	0.578	0.450	
	0.030	0.1820	44.5	—CO—O—OC—	1.156	0.900	
	0.090	0.1820	44.5	—CO—O—	0.330	0.470	
=CH—	0.075	0.1495	37.0	—NO <sub>2</sub>	0.370	0.420	
=C—	0.075	0.1495	37.0	—NH <sub>2</sub>	0.208	0.095	
=C=	0.060	0.1170	29.5	—NH—	0.208	0.135	
<b>Aromatic Compounds</b>					0.088	0.170	
	0.458	0.9240	222	—CN	0.423	0.360	
	0.448	0.8940	222	—S—	0.105	0.270	
	0.488	0.9440	222	—SH	0.090	0.270	
	0.488	0.9440	222	—Si—	0.138	0.461	
	0.438	0.8640	222	—SiH—	0.371	0.507	
	0.478	0.9140	222	—SiH <sub>3</sub>	0.195	—	
	0.428	0.8340	222	—Si—O—	0.159	0.725	
					0.131	0.663	



HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Tabla A-3: Valores de  $\Delta_{Cpi}$  del método de contribución de grupos

	$\Delta_{\mathcal{T}}$		$\Delta_{\mathcal{T}}$
<b>Nonring Increments</b>		<b>Oxygen Increments (Cont.)</b>	
—CH <sub>3</sub>	36.82	—CH <sub>2</sub> OH	73.22
—CH <sub>2</sub> —	30.38	—CHOH	76.15
—CH	20.92	—COH	111.29
—C—	7.36	—OH (except for above)	44.77
=CH <sub>2</sub>	21.76	—ONO <sub>2</sub>	119.24
=CH	21.34	<b>Nitrogen Increments</b>	
—C—	15.90	—NH <sub>2</sub>	58.58
≡CH	24.69	—NH	43.93
≡C—	24.69	—N—	31.38
		—N= (ring)	18.83
<b>Ring Increments</b>		—CN	58.16
—CH <sub>2</sub> —	25.94	<b>Sulfur Increments</b>	
—CH	18.41	—SH	44.77
—C— or =C	12.13	—S—	33.47
—CH	22.18	<b>Halogen Increments</b>	
<b>Oxygen Increments</b>		—F	16.74
—O—	35.15	—Cl (first or second on a carbon)	35.98
—C=O	52.97	—Cl (third or fourth on a carbon)	25.10
—CHO (aldehyde)	52.97	—Br	37.66
—COOH (acid)	79.91	—I	35.98
—COO— (ester)	60.67	<b>Hydrogen Increment</b>	
		—H (for formic acid, formates, hydrogen cyanide, etc.)	14.64

## Anexo IV: Procedimiento experimental.

El *bio-oil* que se ha utilizado en este trabajo de fin de grado es un *bio-oil* comercial, procedente del BTG (Biomass Technology Group) que se produce a partir de madera de pino, empleando un reactor con forma cónica a 510 °C (<http://www.btg-btl.com/>) y una temperatura de condensación de 40 °C.

El catalizador que se emplea es de Rutenio (5 % en masa) sobre Carbono comercial de *Aldrich*.

Los gases de trabajo son suministrados por *Air Liquide* con una pureza 99,999%.

También, se emplea un compresor para poder suministrar el hidrógeno a la presión pre-establecida en los experimentos.

En todos los experimentos de este Trabajo Fin de Grado, se ha fijado una presión inicial de trabajo de 40 bar a temperatura ambiente para que se alcancen a 350 °C aproximadamente 200 bar.

Para todos los experimentos que se han realizado en este trabajo de fin de grado se ha empleado un reactor tipo autoclave PARR HP/HT serie 4570 y modelo 4575, mostrado en la Figura A-1, que puede trabajar a alta presión y temperatura ( $P_{\text{máx}}=350$  bar y  $T_{\text{máx}} = 500$  °C). Posee un volumen de 500 mL y está fabricado en acero inoxidable.

Además del propio reactor, la instalación cuenta con los siguientes dispositivos y elementos necesarios para su buen funcionamiento:

- Llave para la entrada y salida de gases.
- Sistema propio de agitación.
- Horno para el calentamiento.
- Sistema de refrigeración con electroválvula para controlar el flujo de agua de refrigeración.
- Brida para el cierre del reactor y llave dinamométrica para asegurar que todos los tornillos del cierre queden apretados de igual manera, alcanzando el máximo par de apriete (35 ft-lbs).
- Juntas de grafito para asegurar un buen cierre del reactor.
- Válvula de alivio, que permite el alivio de la presión del reactor si ésta sobrepasa los 300 bar, y disco de ruptura como segunda medida de seguridad, que permite el alivio de la presión del reactor si excede de 310 bar.

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

- Módulo con control de temperatura, control de la velocidad de agitación y pantalla para la visualización de presión y temperatura (modelo PARR 4848).



*Figura A-1: Reactor Autoclave.*

En todos los experimentos se sigue el procedimiento que se detalla a continuación:

Se pesan aproximadamente 150 g de *bio-oil* y se vierten en el reactor, posteriormente, en un vidrio de reloj las distintas masas de catalizador Ru/C que se van a estudiar, y se añade con precaución al reactor ya que se trata de un polvo muy fino.

Se coloca el reactor con el agitador especial para hidrogenación, que posee dos agujeros que favorecen la difusión del H<sub>2</sub>. Se cierra ajustando los tornillos con la llave dinamométrica con el par de apriete previamente fijado. Una vez apretados los tornillos, se comprueba que la llave de entrada y la de salida de gases están cerradas, se enciende el agitador, se fija a una velocidad de 300 rpm y se mantiene durante 1 minuto, para evitar que el catalizador sea eliminado al purgar posteriormente con nitrógeno.

Una vez ha transcurrido este tiempo, se hace el vacío abriendo poco a poco la llave para evitar que se pierda catalizador. Una vez se ha hecho el vacío se cierra la llave de salida de nuevo, se empieza a añadir el nitrógeno para quitar el vacío y evitar la entrada de aire. Cuando se ha eliminado la presión, se abre la llave de salida de gases de nuevo y se deja circular el nitrógeno durante unos minutos. Tras estos minutos, se cierra la llave de entrada y de salida y se vuelve a realizar el vacío de la misma forma que antes, abriendo la llave de salida de gases poco a poco. Una vez se ha hecho el

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

vacío, se hace pasar hidrógeno por si quedaran rastros de nitrógeno abriendo previamente las llaves de entrada y salida.

Se cierra la llave de salida de gases y se presuriza el reactor hasta alcanzar la presión de  $H_2$  de 40 bar. Cuando se alcanza se cierra la llave de entrada de gases, se revisa de nuevo que todas las válvulas están cerradas y que la presión permanece estable.

Una vez se hayan hecho todas las comprobaciones necesarias, se carga el programa del controlador y se seleccionan las condiciones de la reacción. En este caso, de acuerdo con las condiciones de reactor, se establece una rampa de calentamiento constante de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , donde permanece durante 4 h. Cuando haya transcurrido la reacción, se enfría el reactor hasta que la temperatura se encuentre por debajo de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade un contador volumétrico a la salida de los gases, para así contabilizarlos.

Se va eliminando la presión del reactor poco a poco eliminándola a la atmosfera y cuando se encuentra a una presión de aproximadamente 5 bar, se recoge una muestra en una bolsa de gases a la que previamente se le ha realizado el vacío. La presión restante se elimina a la atmosfera hasta que la presión en el reactor alcance el valor de la atmosférica. Entonces, se abre la llave de entrada y salida de gases y se hace circular nitrógeno durante unos minutos para evitar que quede algo de hidrógeno.

Posteriormente, se retiran los tornillos y se abre el reactor. Se retira el contenido de este rascando las paredes con una espátula en un vaso de precipitados y se pesa. El contenido restante del reactor se lava con acetona y se guarda para que posteriormente se filtre y se elimine la acetona en el rota-vapor para contabilizarlo.

Entre los productos que se extraen se pueden destacar 3 fases, la fase gaseosa, una fase orgánica viscosa que se encuentra en el fondo, y una fase acuosa que se encuentra arriba. Además, cabe decir que se encuentra una fase sólida mezclada con la fase orgánica debido a su elevada viscosidad.

Los cálculos de la cantidad de hidrógeno que hay se han realizado teniendo en cuenta el volumen del reactor (500 mL), y la cantidad de *bio-oil* que se añade. Así, conociendo la densidad del *bio-oil* que nos la suministra BTG ( $1,17\text{ kg / L}$ ), la temperatura y la presión, aplicando la ecuación de los gases ideales se puede calcular el número de moles que hay en el interior del reactor y por lo tanto la masa de  $H_2$  que se encuentra en el reactor.

Como se ha descrito anteriormente, se contabilizan los gases mediante un medidor volumétrico de gases. Mediante este volumen y sabiendo las condiciones de

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

temperatura y de presión (atmosférica) se puede calcular la cantidad de moles que se extraen del reactor.

Este valor, junto con el análisis del cromatógrafo de gases donde se obtiene la composición de los gases, permite contabilizar la cantidad que hay de cada compuesto, y de esta forma se puede calcular la cantidad de masa que se extrae en forma gaseosa.

Tras la extracción de los gases, se extrae el contenido de la fase acuosa con precaución agitando manualmente el vaso de precipitados para favorecer la formación de gotas y conseguir extraer una mayor cantidad de fase acuosa que posteriormente se analizara.

Posteriormente, se disuelve la fase orgánica en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y se filtra mediante un sistema como el que se muestra en la Figura A-2, ya que se comprobó que era el más eficaz para cuantificar la cantidad de sólido que se extrae, se recoge la mezcla en una botella para posteriores análisis.

Además, a esta cantidad, se le añade la cantidad de catalizador que se retiene en el sistema de filtrado después de que se pase la acetona de limpieza del reactor. La fase sólida se queda en los filtros que se introducen en la estufa durante 4 h a 100 °C. A este valor obtenido se le descuenta el peso correspondiente al peso del catalizador de ese experimento, y eso se contabiliza como sólido.

Como se ha comentado antes, la fase orgánica permanecerá en la disolución de diclorometano, que posteriormente se eliminará al hacerlo pasar por el rota-vapor a



*Figura A-2: Montaje para la filtración*

40°C y - 0,9 bar (a) para eliminar el disolvente.

La cantidad de fase orgánica generada, se calcula por diferencia entre la cantidad total recogida del reactor menos la cantidad de sólido extraído y la fase acuosa determinadas, añadiéndole la cantidad de se obtiene de FO después de evaporar la acetona de limpieza en el rota-vapor.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

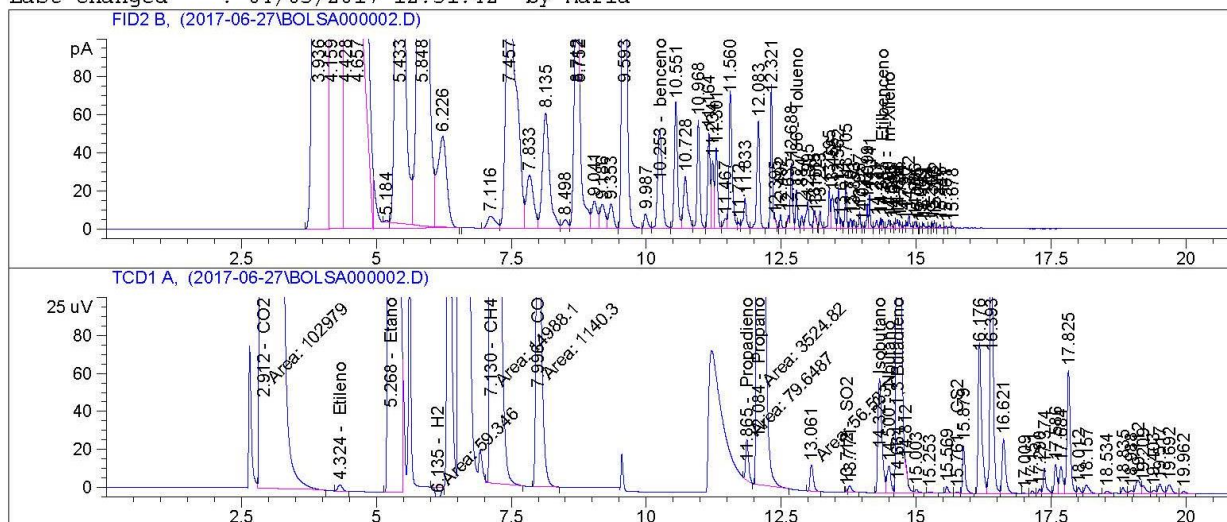
## Anexo V: Análisis del Cromatógrafo de Gases.

### Resultados del Cromatógrafo de gases

#### Experimento 7,5gCat\_1R

```

=====
Injection Date   : 27/06/2017 11:28:27
Sample Name      : Bolsa
Acq. Operator    : Maria
Acq. Instrument  : Instrument 1
Method           : C:\CHEM32\1\METHODS\CUNANTIF_H2S.M
Last changed     : 04/05/2017 12:51:42 by Maria
Location         : Vial 1
Inj              : 1
Inj Volume       : Manually
    
```



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```

Sorted By           : Retention Time
Calib. Data Modified : 04/05/2017 12:09:44
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID2 B,  
Signal 2: TCD1 A,

RetTime [min]	Sig	Type	Area	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
2.912	2	MM	1.02979e5	5.84875	6.02297e5		CO2
4.324	2	BB	19.43254	6.12529	119.02999		Etileno
4.700	2		-	-	-		Acetileno
5.268	2	BBA	5106.20605	6.03934	3.08381e4		Etano
6.135	2	MM N	59.34603	1403.67616	8.33026e4		H2
6.238	2		-	-	-		O2
6.431	2		-	-	-		N2
7.130	2	MM T	1.49881e4	9.09471	1.36312e5		CH4
7.996	2	MM	1140.30481	7.22492	8238.61035		CO
10.253	1	VV	303.61545	1.66446e-1	50.53563		benceno
10.373	2		-	-	-		COS
11.346	2		-	-	-		Propileno
11.865	2	MM T	79.64867	7.13399	568.21284		Propadieno
12.084	2	MM T	3524.82446	4.53095	1.59708e4		Propano
12.786	1	VV	47.33867	1.39181e-1	6.58866		Tolueno
13.712	2	VV f	2.98125e-1	8.70657	2.59565		SO2
14.323	2	BV	305.39853	4.26914	1303.78855		Isobutano
14.385	1	VV	7.40691	1.44628e-1	1.07125		Etilbenceno
14.500	2	VV	69.09835	2.13597	147.59185		Nbutano
14.500	1	VV	11.74988	1.50148e-1	1.76422		m-Xileno
14.664	2	VV	2022.28503	8.41269	1.70129e4		1,3 Butadieno
15.761	2	BV	2.27808	4.82629	10.99465		CS2

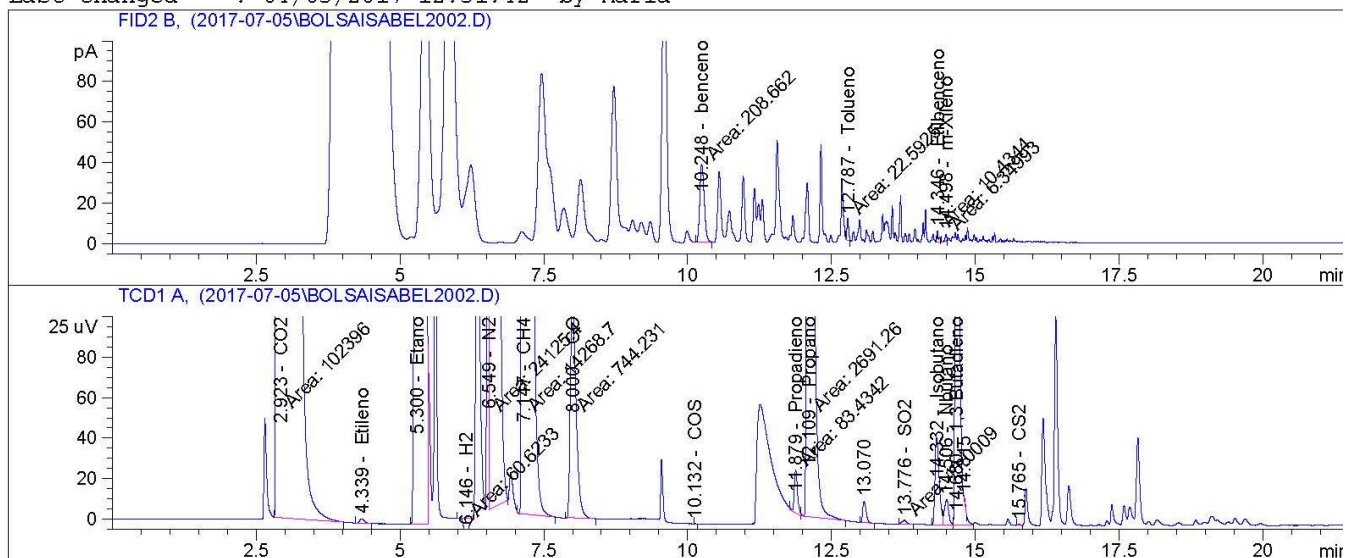
Totals : 8.96184e5

# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

Experimento 7,5gCat\_2R

```

=====
Injection Date   : 05/07/2017 16:21:56
Sample Name     : bolsaisabel2
Acq. Operator   : edu
Acq. Instrument : Instrument 1
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\CUANTIF_H2S.M
Last changed    : 04/05/2017 12:51:42 by Maria
Location        : Vial 1
Inj             : 1
Inj Volume      : Manually
    
```



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```

Sorted By           : Retention Time
Calib. Data Modified : 04/05/2017 12:09:44
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: FID2 B,  
Signal 2: TCD1 A,

RetTime [min]	Sig	Type	Area	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
2.923	2	MM	1.02396e5	5.84875	5.98890e5		CO2
4.339	2	BB	12.51708	6.12546	76.67282		Etileno
4.700	2		-	-	-		Acetileno
5.300	2	BBA	4330.31494	6.03935	2.61523e4		Etano
6.146	2	MM N	60.62331	1403.67616	8.50955e4		H2
6.238	2		-	-	-		O2
6.549	2	MM	2.41254e4	7.10638	1.71444e5		N2
7.147	2	MM	1.42687e4	9.09475	1.29770e5		CH4
8.000	2	MM	744.23138	7.22453	5376.72395		CO
10.132	2	BB	1.29594e-1	4.56145	5.91137e-1		COS
10.248	1	MM	208.66168	1.64909e-1	34.41022		benceno
11.346	2		-	-	-		Propileno
11.879	2	MM	83.43423	7.13399	595.21899		Propadieno
12.109	2	MM	2691.25757	4.53121	1.21947e4		Propano
12.787	1	MM	22.59251	1.15048e-1	2.59923		Tolueno
13.776	2	MM	11.00087	8.70657	95.77986		SO2
14.332	2	BV	214.19991	4.26955	914.53798		Isobutano
14.346	1	MM	10.43437	1.44628e-1	1.50910		Etilbenceno
14.498	1	MM	6.34993	1.50148e-1	9.53428e-1		m-Xileno
14.506	2	VV	61.65655	2.13597	131.69641		Nbutano
14.680	2	VV	1361.97546	8.41269	1.14579e4		1,3 Butadieno
15.765	2	BV	1.53396	4.82629	7.40335		CS2

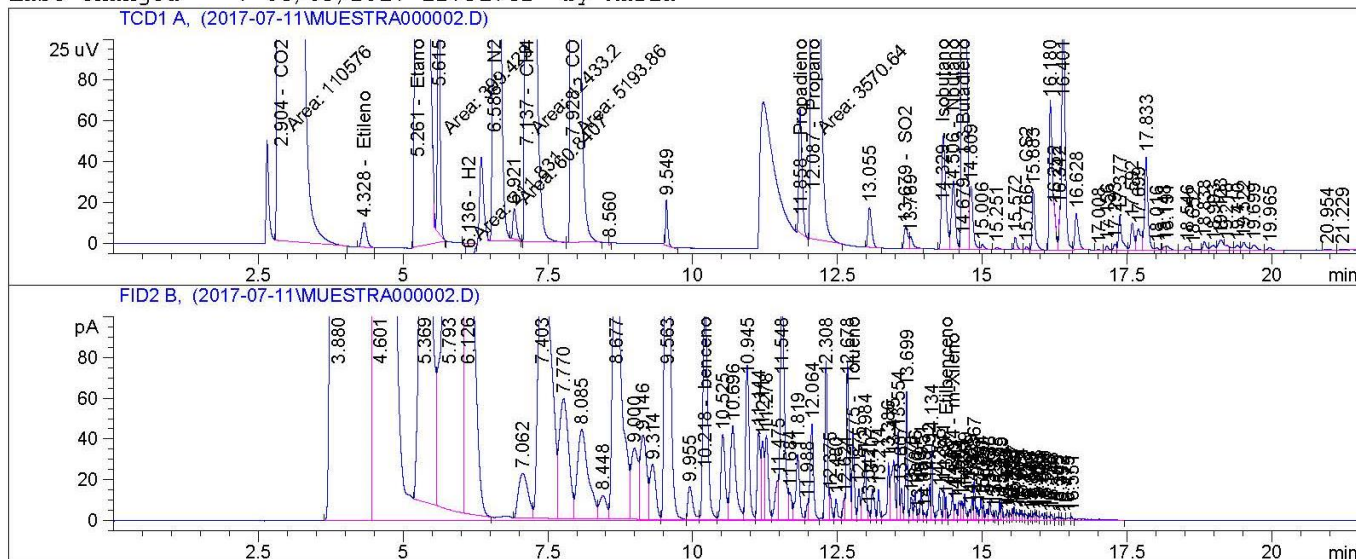
Totals : 1.04224e6

# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

## Experimento 5gCat\_1R

```

=====
Injection Date   : 11/07/2017 16:20:21
Sample Name     : experimento3                Location  : Vial 1
Acq. Operator   : maria                     Inj       : 1
Acq. Instrument : Instrument 1              Inj Volume: Manually
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\CUANTIF_H2S.M
Last changed    : 04/05/2017 12:51:42 by Maria
    
```



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```

Sorted By      :      Retention Time
Calib. Data Modified :      04/05/2017 12:09:44
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: TCD1 A,  
Signal 2: FID2 B,

RetTime [min]	Sig	Type	Area	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
2.904	1	MM	1.10576e5	5.84875	6.46733e5		CO2
4.328	1	BB	68.59020	6.12508	420.12069		Etileno
4.700	1		-	-	-		Acetileno
5.261	1	MM R	5900.83691	6.03932	3.56371e4		Etano
6.136	1	MM N	211.83081	1403.67616	2.97342e5		H2
6.238	1		-	-	-		O2
6.586	1	MM R	6039.47656	7.10566	4.29145e4		N2
7.137	1	MM	1.24332e4	9.09485	1.13078e5		CH4
7.928	1	MM	5193.85693	7.22549	3.75281e4		CO
10.218	2	VV X	599.96674	1.68115e-1	100.86314		benceno
10.373	1		-	-	-		COS
11.346	1		-	-	-		Propileno
11.858	1	MM R	235.57506	7.13399	1680.59025		Propadieno
12.087	1	MM T	3570.64185	4.53094	1.61784e4		Propano
12.775	2	VV X	114.45609	1.52101e-1	17.40894		Tolueno
13.679	1	BV	48.06123	8.70657	418.44868		SO2
14.329	1	BV	278.01175	4.26923	1186.89731		Isobutano
14.380	2	VV X	18.04979	1.44628e-1	2.61050		Etilbenceno
14.494	2	VV X	37.09966	1.50148e-1	5.57044		m-Xileno
14.506	1	VV	151.82198	2.13597	324.28686		Nbutano
14.679	1	VV	1611.97449	8.41269	1.35610e4		1,3 Butadieno
15.766	1	BV	4.32667	4.82629	20.88175		CS2

Totals : 1.20715e6

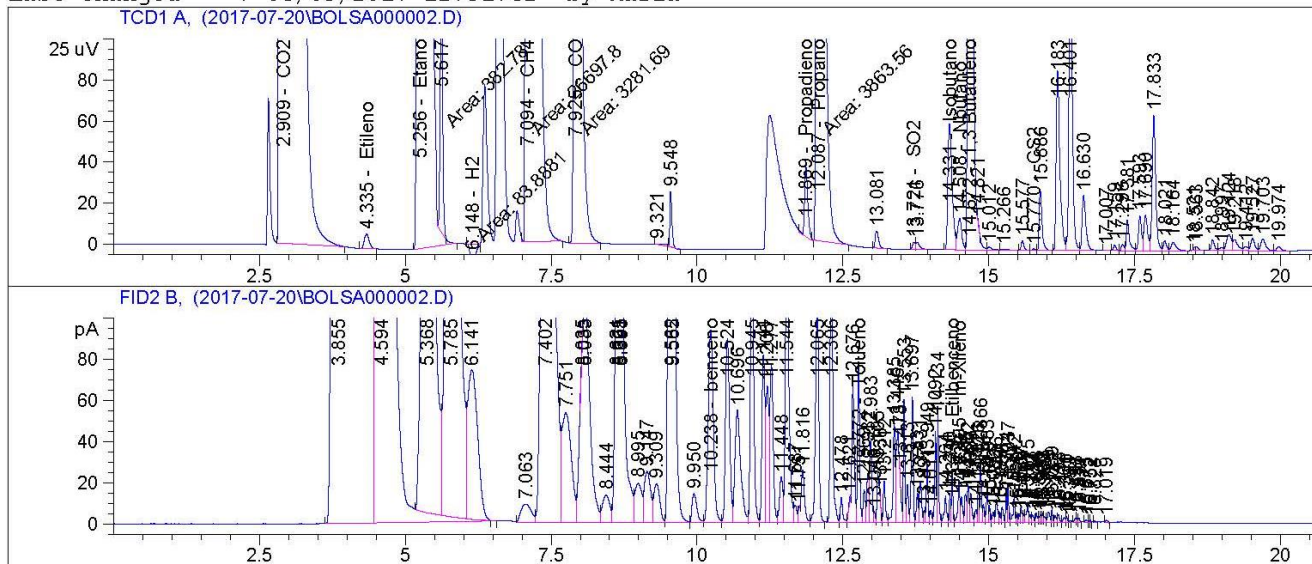


# HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

## Experimento 9,8gCat\_1R

```

=====
Injection Date   : 20/07/2017 10:58:14
Sample Name     : experimento5
Acq. Operator   : maria
Acq. Instrument : Instrument 1
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\CUANTIF_H2S.M
Last changed    : 04/05/2017 12:51:42 by Maria
Location        : Vial 1
Inj             : 1
Inj Volume      : Manually
    
```



### External Standard Report (Sample Amount is 0!)

```

Sorted By           : Retention Time
Calib. Data Modified : 04/05/2017 12:09:44
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: TCD1 A,  
Signal 2: FID2 B,

RetTime [min]	Sig	Type	Area	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
2.909	1	BB S	1.12341e5	5.84875	6.57052e5		CO2
4.335	1	BB	40.34435	6.12514	247.11484		Etileno
4.700	1		-	-	-		Acetileno
5.256	1	MM R	6700.94531	6.03931	4.04691e4		Etano
6.148	1	MM N	83.88806	1403.67616	1.17752e5		H2
6.238	1		-	-	-		O2
6.431	1		-	-	-		N2
7.094	1	MM	2.66978e4	9.09441	2.42800e5		CH4
7.925	1	MM	3281.68945	7.22539	2.37115e4		CO
10.238	2	VV	570.75714	1.68027e-1	95.90265		benceno
10.373	1		-	-	-		COS
11.346	1		-	-	-		Propileno
11.869	1	MM R	130.67636	7.13399	932.24393		Propadieno
12.087	1	MM T	3863.56177	4.53088	1.75053e4		Propano
12.772	2	VV	194.99352	1.55865e-1	30.39271		Tolueno
13.721	1	BV	10.91853	8.70657	95.06302		SO2
14.331	1	BV	310.03632	4.26912	1323.58337		Isobutano
14.379	2	VV	41.66441	1.44628e-1	6.02584		Etilbenceno
14.495	2	VV	48.39973	1.50148e-1	7.26712		m-Xileno
14.508	1	VV	75.06630	2.13597	160.33920		Nbutano
14.672	1	VV	194.29724	8.41269	1.67774e4		1,3 Butadieno
15.770	1	BV	2.38138	4.82629	11.49321		CS2

Totals : 1.11898e6

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

### Tabla resumen de la composición de los gases (% Volumen)

En la Tabla A-4 se muestra una tabla con los resultados de la composición de los gases obtenida con el cromatógrafo de gases a la salida del reactor ajustada al 100 %.

*Tabla A-4: Composición de salida de los Gases*

Experimento N°	COMPOSICIÓN GASES DE SALIDA (% en Volumen)									
	CO <sub>2</sub>	Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	PPD <sup>A</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	I-But <sup>B</sup>	ButD <sup>C</sup>
5 gCat_1R	55,58	0,03	3,06	25,55	9,71	3,22	0,15	1,39	0,13	1,17
7,5 gCat_1R	67,19	0,01	3,44	9,29	15,21	0,91	0,07	1,79	0,15	1,94
9,8 gCat_1R	58,74	0,02	3,62	10,52	21,71	2,12	0,08	1,56	0,12	1,50
7,5 gCat_2R	68,95	0,00	3,00	9,78	14,81	0,62	0,00	1,40	0,10	1,32

## Anexo VI: Valores de la separación de fases.

En la Tabla A-5 se muestran las cantidades de cada fase extraída del reactor además del porcentaje de cierre del balance de materia.

*Tabla A-5: Resultados de la separación de fases*

Exp N°	Masa Extraída del reactor (g)	Masa de FO (g)	Masa de F. Acuosa(g)	Masa de Sólido (g)	Masa de Gas (g)	Masa Total	Balance
3 gCat_1R	126,89	-	44,38	83,53	( NA )	130,91	84,9 %
5 gCat_1R	115,42	56,75	47,23	8,02	20,16	137,16	87,7 %
7,5 gCat_1R	123,32	64,47	49,71	2,45	33,48	159,25	102,1 %
9,8 gCat_1R	121,95	59,00	49,49	4,65	36,51	159,46	98,8 %
7,5 gCat_2R	117,83	57,18	48,95	4,19	33,68	152,42	95,9 %

NA: No analizados.

## Anexo VII Resultados del CG-MS.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los análisis realizados con el CG-MS para algunas de las fases orgánicas. En la Tabla A-6 se muestra directamente los resultados de la dilución de la muestra en diclorometano. En la Tabla A-7 los porcentajes de cada éster de cada ácido, el valor de porcentaje corresponde a la relación entre las áreas obtenidas mediante el CG-MS. La Tabla A-8 muestra la composición de los compuestos solubles en hexano. Por último, en la Figura A-3 se muestra la comparación de los cromatogramas de dos de las fases orgánicas disueltas en diclorometano.

*Tabla A-6: Análisis del CG-MS de compuestos solubles en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.*

<i>Bio-oil</i>		<i>7,5gCat_2R</i>	
%Área	Compuesto	%Área	Compuesto
24,45	D-allosa	6,60	2-metoxi-4-propil-fenol
4,79	2-metoxi-fenol	6,18	Creosol
4,63	Creosol	6,03	2-metoxi-fenol
4,01	Apocinina	5,48	4-etil-2-metoxi-fenol
3,54	Vanilina	4,54	p-Creosol
3,05	5-hidroxiacetilfurfural	2,60	2,4-dimetil-fenol
2,65	3-metil-ciclopenta-1,2-diona	2,59	2-metil-fenol
2,30	1-metoxi-1-buteno	2,54	4-propil-fenol
1,97	Coniferil aldehído	1,93	2-metil-ciclopentanona
1,96	4-metil-1,2-bencenodiol	1,91	Fenol
1,86	4-etil-2-metoxi-fenol	1,80	1,2,3,6-tetrahydro-1-(1-oxobutil)-piridina
1,66	Furfural	1,76	1-metoxi-4-propil-benceno
1,57	3-metil-fenol	1,72	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona
1,32	2(5H)-furanona	1,65	Reteno
1,31	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	1,57	4-etil-fenol
1,27	4-hidroxi-3-metoxifenil propanol	1,44	3,4-dimetil-fenol
1,26	Eugenol	1,39	4-metil-1,2-bencenodiol
1,25	1,4:3,6-dianhidro- $\alpha$ -d-glucopiranososa	1,29	3-etil-fenol
1,12	2,4-dimetil-fenol	1,14	2,3-dimetil-fenol
0,99	2-metoxi-4-vinilfenol	1,10	1-(2-metil-1-ciclopenten-1-il)-etanona
0,91	4-(1-hidroxi)-2-metoxifenol	0,99	4-etilcatecol
		0,91	2-etil-6-metil-fenol

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH  
DE BIOMASA

*Tabla A-7: Análisis del CG-MS de la esterificación.*

Éster	% Área				
	Bio-oil	5 gCat_1R	7,5 gCat_1R	9,8 gCat_1R	7,5 gCat_2R
Acetic acid, butyl ester	51,8	42,9	38,7	33,7	24,8
Etanoic acid, butil ester	0,8	1,9	5,7	1,7	4,1
Propanoic acid, butyl ester	3,7	14,9	16,7	23,9	15,0
Propanoic acid, 2-methyl-, butyl ester	0,2	2,2	1,9	3,2	2,7
Butanoic acid, butyl ester	1,0	10,7	10,6	14,8	14,1
Butanoic acid, 2-methyl, butyl ester	9,0	2,0	2,6	1,7	2,9
Pentanoic acid, butyl ester	0,3	7,0	7,0	8,9	9,8
Pentanoic acid, 2-methyl-, butyl ester	0,0	0,7	0,3	0,8	0,0
Hexanoic acid, butyl ester	0,5	4,2	4,2	4,1	5,5
Heptanoic acid, butyl ester	0,1	1,8	1,7	1,7	2,4
Butyl caprilate	0,3	2,2	2,4	2,0	3,4
Nonanoic acid, butyl ester	0,1	1,8	2,5	1,2	3,7
Butyl caprate	0,0	0,6	0,5	0,5	1,0
Hexadecanoic acid, butyl ester	0,2	3,1	2,0	0,7	4,0
Octadecanoic acid, butyl ester	0,2	3,9	3,2	1,1	6,6

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

*Tabla A-8: Análisis del CG-MS de compuestos solubles en hexano.*

<i>Bio-oil</i>		<i>7,5gCat_1R</i>	
<b>%Área</b>	<b>Compuesto</b>	<b>%Área</b>	<b>Compuesto</b>
5,55	Creosol	26,45	Creosol
5,20	2-metoxi-4-propil-fenol	18,75	2-metoxifenol
4,58	metoxifenol	9,49	4-etil-2-metoxifenol
4,48	p-Creosol	9,49	Eugenol
3,76	4-etil-2-metoxi-fenol	4,26	2-metoxi-4-(1-propil)-fenol
3,58	4-propil-fenol	3,80	Furfural
3,37	2-metil-fenol	3,75	2-metoxi-4-propil-fenol
3,13	2,4-dimetil-fenol	2,97	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopente-1-ona
2,94	Reteno	2,76	2-metil-fenol
1,85	2-metil-6-propilfenol	2,42	2,4-dimetil-fenol
1,66	3-etil-5metil-fenol	2,40	Vanilina
1,58	4-etil-fenol	2,13	p-Creosol
1,56	2-metil-ciclopentanona	1,93	Apocinina
1,54	3,4-dimetil-fenol		
1,49	3-etil-fenol		
1,43	2-(1-etilmetil)-fenol		
1,34	2,4,5-trimetil-fenol		
1,25	Fenol		
1,24	4,7-dimetil-benzofurano		
1,16	2,5-dimetil-fenol		
1,11	2-etil-4,5-dimetil-fenol		
1,01	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona		
1,00	1-metoxi-4-(1-metil-2-propenil)-benceno		
0,95	2-metil-ciclohexano		
0,92	1-(2-metil-1-ciclopenten-1-il)-etanona		

## HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

En azul se muestra la fase orgánica del experimento 7,5gCat\_2R y en negro la correspondiente a 5gCat\_1R ambas disueltas en diclorometano. Donde no se aprecia una diferencia cualitativa significativa.

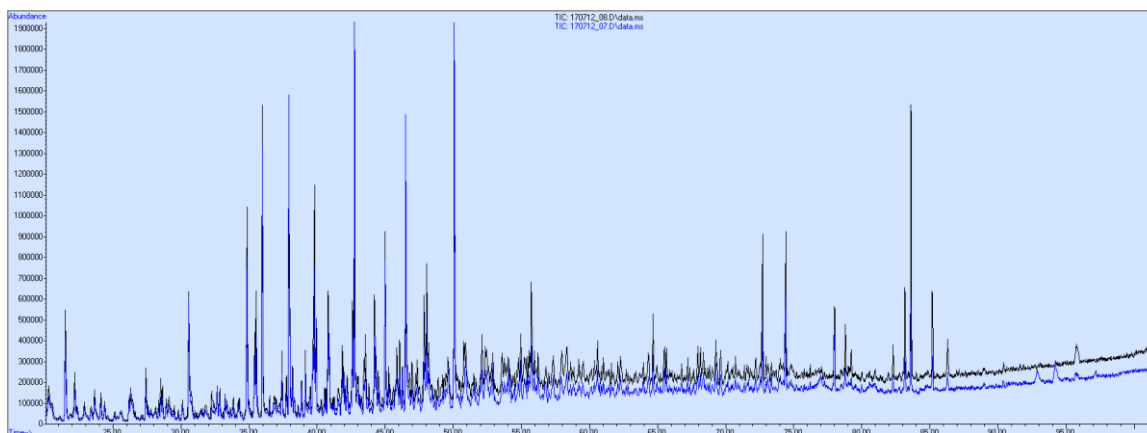


Figura A-3: Cromatogramas de 7,5gCat\_2R y 5gCat\_1R en  $CH_2Cl_2$ .

## Anexo VIII: Resumen de propiedades termodinámicas de los compuestos que forman el bio-oil

En la Tabla A-9 se recogen los valores de las propiedades termodinámicas estimadas que se han citado en los apartados de la memoria, además de la aportación de cada grupo a la entalpía de formación aparente del *bio-oil* en base seca.

**HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA**

*Tabla A-9: Resumen de la entalpia de todos los compuestos que forman el bio-oil*

GRUPO	Nombre	$\Delta H_{f, 298\text{ K}}^{(l)}$ (kJ/mol)	$\lambda_v$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{cambio de fase}}$ (J/mol K)	$\Delta G_{f, 298\text{ K}}^{(l)}$ (kJ/mol K)	$C_{pl}$ (J/mol K)	MM (g/mol)	$\Delta H_{f, 298\text{ K}}^{(l)}$ (kJ/kg)	$\lambda_v$ (kJ/kg)	$\Delta S_{\text{cambio de fase}}$ (J/kg K)	$\Delta G_{f, 298\text{ K}}^{(l)}$ (kJ/kg K)	$C_{pl}$ (J/kg K)
Aldehídos y Cetonas	Formaldehído	-139,0		174,4	-191,0	35,0	30,0	-4630,2		5808,3	-6361,1	1164,3
	Acetol (Hidroxiopropanona)	-419,1		123,9	-456,0	171,7	74,1	-5657,5		1672,5	-6155,9	2317,8
	Furfural	-204,5		94,8	-232,8	168,3	96,1	-2128,3		986,9	-2422,4	1751,6
	Glicolaldehído	-379,9	57,4	142,0	-285,5	126,2	60,1	-6325,4	956,4	2365,0	-4754,1	2101,3
	Metilglioxal	-349,5	46,0	133,4	-260,4	142,8	72,1	-4849,3	639,0	1851,3	-3612,8	1981,0
	3-Hidroxiopropanal	-400,2	57,1	161,7	-270,9	156,6	74,1	-5401,8	770,8	2182,6	-3656,6	2113,6
	2-Hidroxi-3-oxobutanal	-565,8	84,2	173,5	-417,4	218,9	102,1	-5542,2	825,2	1699,1	-4089,1	2144,3
	2,3-Butanodiona	-275,0	48,4	134,1	-283,5	179,6	86,1	-3194,8	562,5	1557,4	-3293,1	2086,0
	5-(Hidroximetil)-2-furaldehído	-237,9	66,9	172,4	-253,4	230,0	126,1	-1886,4	530,6	1367,0	-2009,7	1823,5
	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona	-261,0	52,2	137,6	-272,2	213,1	112,1	-2327,9	465,3	1227,2	-2427,5	1900,1
	Monoacetato de Etilenglicol	-387,9	78,5	170,3	-415,7	258,9	104,1	-3726,4	754,4	1635,8	-3993,3	2487,1
<b>Total Aldehídos y Cetonas</b>								<b>-1342,0</b>				
Ácidos	Ácido Acético	-460,6		70,9	-481,7	91,0	60,1	-7670,0		1180,3	-8021,8	1514,7
	Ácido Glicólico	-661,9		-88,2	-635,6	199,9	76,1	-8703,4		-1159,9	-8357,7	2628,5
	Acido Fórmico	-402,6		70,3	-423,5	68,2	46,0	-8747,4		1526,8	-9202,4	1482,2
<b>Total Ácidos</b>								<b>-453,1</b>				
Azúcares	Levoglucosano	-981,2	165,6	251,7	-599,5	369,0	162,1	-6051,8	1021,6	1552,2	-3697,6	2276,0
	Galactosa	-1240,0	205,0	299,6	-909,4	430,8	180,2	-6882,8	1137,7	1662,9	-5048,0	2391,2
	D-alosa	-1088,0		-99,2	-1058,4	343,7	180,2	-6039,2		-550,5	-5875,2	1907,8
	Cellobiosan	-2017,7	58,5	117,5	-1357,9	782,4	324,3	-6221,9	180,4	362,2	-4187,5	2412,8
	Celotriosan	-2877,1	46,1	40,5	-1925,9	1133,5	504,4	-5703,5	91,4	80,3	-3818,0	2247,0
	Xilosa	-1073,1	178,9	296,1	-731,5	365,7	150,1	-4630,2		5808,3	-6361,1	1164,3
<b>Total Azúcares</b>								<b>-859,8</b>				

**HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA**

GRUPO	Nombre	$\Delta H_f 298\text{ K (l)}$ (kJ/mol)	$\lambda_v$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{cambio de fase}}$ (J/mol K)	$\Delta G_f 298\text{ K (l)}$ (kJ/mol K)	$C_{pl}$ (J/mol K)	MM (g/mol)	$\Delta H_f 298\text{ K (l)}$ (kJ/kg)	$\lambda_v$ (kJ/kg)	$\Delta S_{\text{cambio de fase}}$ (J/kg K)	$\Delta G_f 298\text{ K (l)}$ (kJ/kg K)	$C_{pl}$ (J/kg K)
Fenoles y Guaicoles	Fenol	-152,4		-139,6	-110,8	170,9	94,1	-1619,3		-1483,3	-1177,3	1815,9
	Creosol	-298,4	81,9	166,1	-128,8	219,7	138,2	-2159,5	592,8	1202,0	-932,3	1589,9
	Maltol	-484,8	63,0	172,1	-284,8	238,3	126,1	-3844,4	499,6	1364,4	-2258,3	1889,8
	Catecol	-376,1	102,3	197,2	-231,1	202,5	110,1	-3415,3	928,8	1790,8	-2098,5	1839,2
	Guaicol	-307,9		-149,4	-263,4	203,4	124,1	-2480,3		-1203,5	-2121,6	1638,5
	2-6-Dimetoxifenol	-486,3	61,2	148,1	-257,9	291,6	154,2	-3154,5	396,8	960,7	-1673,2	1891,7
	Vanilina	-457,9		-97,1	-429,0	269,4	152,1	-3009,5		-637,9	-2819,4	1770,6
<b>Total Fenoles y Guaicoles</b>								<b>-49,1</b>				
Alcohol	1,2-Etanodiol	-455,3		-207,8	-393,4	162,1	62,1	-7335,5		-3347,9	-6337,8	2611,7
<b>Total Alcoholes</b>								<b>-73,4</b>				
<b>Lignina Pirofítica</b>								-4510,6				
<b>Total Lignina Pirofítica</b>								<b>-1181,8</b>				
<b>Humina Pirofítica</b>								-6637,9				
<b>Total Humina Pirofítica</b>								<b>-1526,7</b>				
<b>Total Compuestos</b>								<b>-5536,5</b>				



## Anexo IX: Gráfica de distribución de pesos moleculares

En la Figura A-4 se muestra la distribución de los pesos moleculares obtenida mediante el análisis GPC.

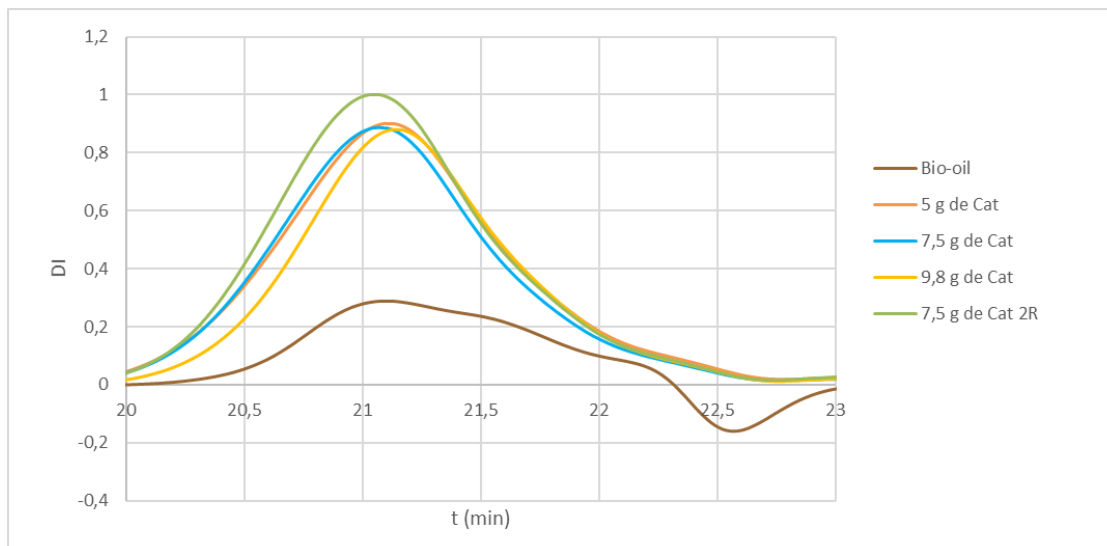


Figura A-4: Distribución de Pesos moleculares.

## Anexo X: Otros resultados de la destilación simulada

En las figuras que se muestran a continuación se recogen otros resultados de someter a las muestras al proceso de destilación.

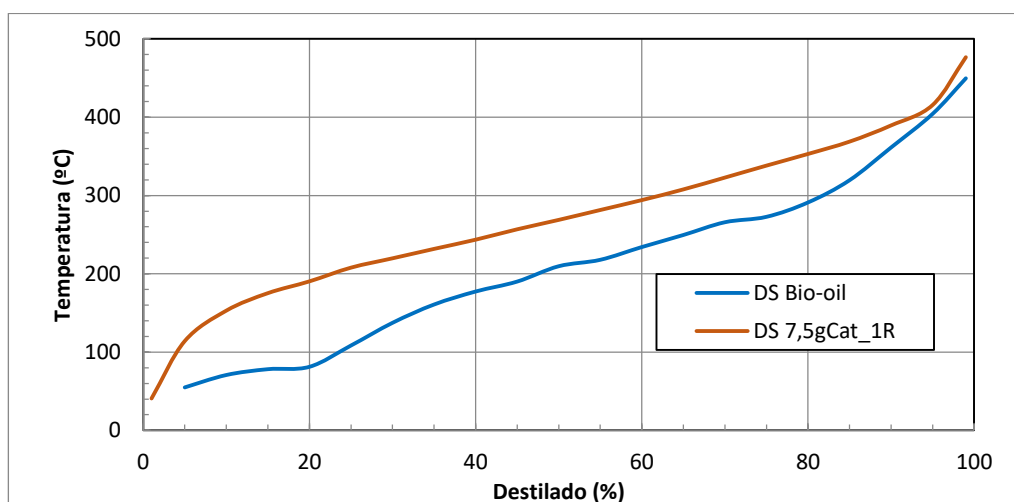


Figura A-5: Destilación simulada.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS FLASH DE BIOMASA

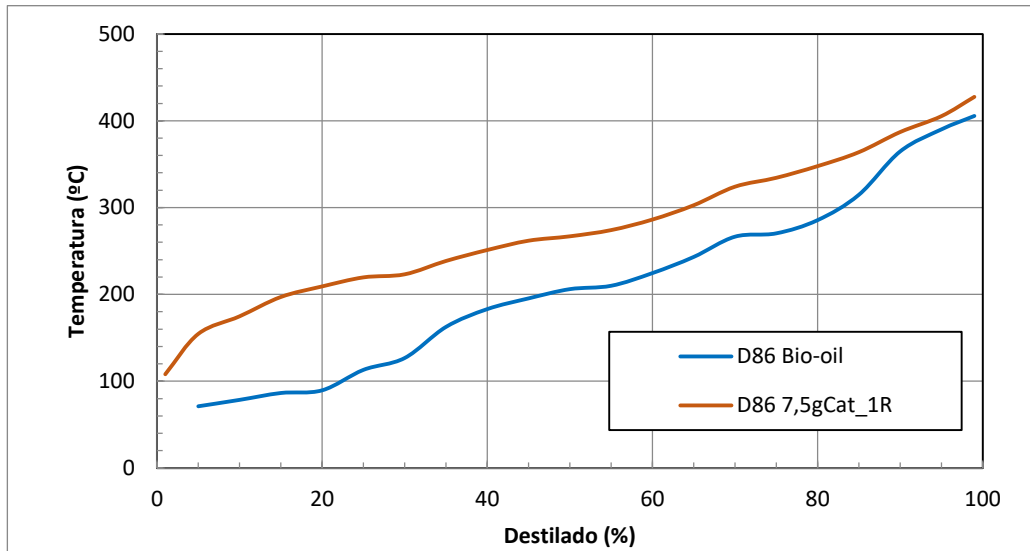


Figura A-6: Destilación simulada método D86

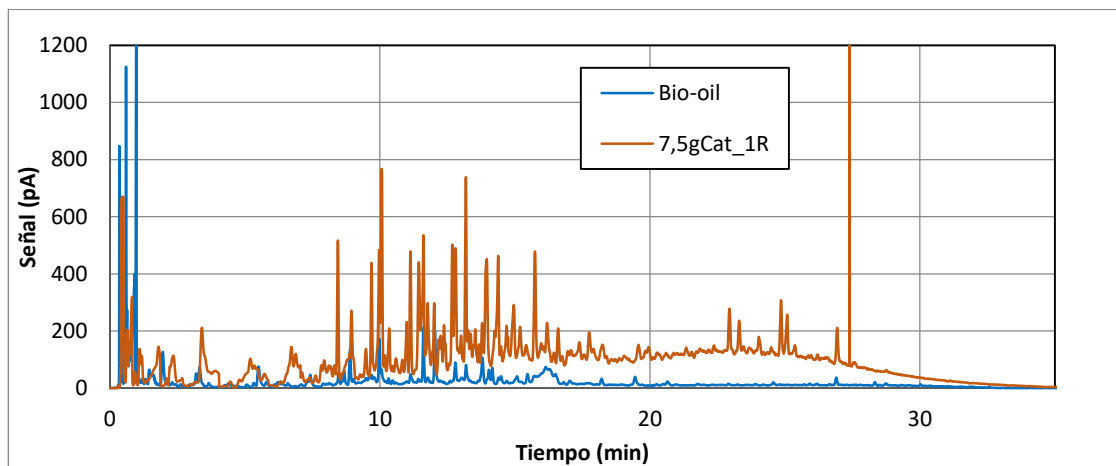


Figura A-7: Resultado de la destilación.