



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Efecto catalítico de los minerales sobre la calidad de los líquidos producto del proceso de pirólisis rápida

Jessi Osorio Velasco

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2013

Efecto catalítico de los minerales sobre la calidad de los líquidos producto del proceso de pirólisis rápida

Jessi Osorio Velasco

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

Ph.D., I.M., Farid Chejne Janna

Desarrollo e implementación de nuevas alternativas energéticas


Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas TAYEA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2013

 UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA	Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín	Código
	REGISTRO ESPECIAL DE CALIFICACIONES DE ACTIVIDADES ACADÉMICAS DE POSGRADO	Versión:
		Página:

PERÍODO	1	AÑO	2014
---------	---	-----	------

PROGRAMA	Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química
----------	---

PROFESOR RESPONSABLE	Farid Chejne Janna
----------------------	--------------------

JURADOS	Edgar Fernando Castillo Monroy
	José de Jesús Díaz Velásquez

<input checked="" type="checkbox"/>	DEFINITIVA
<input type="checkbox"/>	CORRECCIÓN
<input type="checkbox"/>	INCLUSIÓN

ACTIVIDAD	Tesis de Maestría	CÓDIGO	3008046	GRUPO	2
-----------	-------------------	--------	---------	-------	---

DNI	APELLIDOS Y NOMBRES COMPLETOS DEL ESTUDIANTE	CALIFICACIÓN
112827577	JESSI OSORIO VELASCO	APROBADA

Observación del Profesor

Observación de la Secretaría de Facultad

Aprobado por Consejo de Facultad: Acta No: 116 Año: 2014 Mes: 09 Día: 01

Acto Administrativo _____

Carlos A. Zenteno
Secretario(a) de Facultad

Edgar Fernando Castillo Monroy
Jurado Edgar Fernando Castillo Monroy

José de Jesús Díaz Velásquez
Jurado José de Jesús Díaz Velásquez

Hernán Darío Álvarez Zapata
Presidente Hernán Darío Álvarez Zapata

Fecha de Recibido: _____ Fecha de Actualización: _____ Responsable: _____

A mi madre por su incondicional apoyo

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a mi director de tesis Farid Chejne Janna, por su dedicación y apoyo incondicional, he aprendido mucho de sus innumerables cualidades como persona, como amigo y como maestro.

Al grupo Termodinámica Aplicada y energías alternativas (TAYEA) por sus valiosos aportes y acompañamiento durante el trabajo experimental. A mis compañeros de la maestría y del grupo de investigación y a todos los que de algún modo aportaron al desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros Jorge Iván Montoya, Luz Adriana Blanco, Jonathan Pulgarín, Javier Ordoñez, Juan Pablo López, Roberto Macías, Carlos Gómez, Oscar David López, Juan Carlos Quintana, Laura Urán, Luisa Carvajal, Diego Camargo, David Granados, Alejandro Jaramillo, Carlos Valdés.

Al Instituto Colombiano del Petróleo, por el apoyo financiero para el desarrollo de la presente investigación y al laboratorio de Procesos Químicos Industriales de la Universidad de Antioquia.

Resumen

La pirólisis rápida de biomasa favorece la obtención de productos líquidos, los cuales pueden ser utilizados como combustibles o sustitución parcial de estos después de algún tratamiento de desoxigenación o bien como precursores químicos debido a la gran diversidad de especies que están contenidas en estos productos. Sin embargo, el proceso de pirólisis y el mejoramiento del bioaceite son tecnologías aún inmaduras debido al desconocimiento de diferentes factores que afectan la calidad del bioaceite resultante y a la composición del mismo. En este trabajo se presentan los resultados de la adición de óxido de calcio como catalizador al proceso de pirólisis rápida de bagazo de caña, se determinó la distribución de productos, características físicas del bioaceite, análisis elemental CHNO. El contenido de oxígeno en el bioaceite disminuye por la presencia del catalizador durante el proceso favoreciendo la calidad del bioaceite, lográndose una disminución de 14% en el oxígeno con la adición de 10% de catalizador. A pesar de lograr esta disminución favorable del oxígeno como objetivo en el mejoramiento de la calidad del bioaceite, se detectó una disminución del rendimiento.

Palabras clave: Pirólisis rápida, biomasa, óxido de calcio, bioaceite, Lecho fluidizado.

Abstract

Fast pyrolysis of biomass also obtain liquid products, which can be used as fuels or partial replacement of these after a deoxygenation treatment or as chemical precursors because of the wide variety of species that are contained in these products. However, the process of pyrolysis and technologies for improved bio-oil are still immature due to the unknown about the different factors affecting the quality of the produced Bio-oil and its composition. The results of the addition of calcium oxide as a catalyst to fast pyrolysis process of bagasse, products distribution was determined, physical characteristics of bio-oil, elemental analysis CHN are presented in this work. The oxygen content in bio-oil is decreased by the presence of the catalyst during the process, favoring Bio-oil quality, achieving a 14% decrease in oxygen with the addition of 10% catalyst. Despite achieving this favorable decrease in oxygen aim in improving the quality of bio-oil, a decrease in performance was detected.

Keywords: Fast-pyrolysis, biomass, Catalysts, Bio-oil, Fluidized bed

Contenido

	Pág.
Introducción	1
1. Marco teórico.....	5
1.1. Generalidades del proceso de pirólisis rápida de biomasa	5
1.2. Aspectos teóricos	8
1.3. Estado del arte	11
2. Montaje experimental y metodología.....	17
2.1. Caracterización de la biomasa	17
2.1.1. Análisis próximo.....	17
2.1.2. Análisis último y poder calorífico	19
2.1.3. Contenido de material lignocelulósico	20
2.2. Condiciones experimentales	23
2.2.1. Catalizador	24
2.2.2. Balance de materia para el proceso de pirólisis rápida	26
2.3. Caracterización de productos obtenidos.....	28
2.3.1. Análisis de gases.....	28
2.3.2. Caracterización del biocarbón.....	29
2.3.3. Caracterización del bioaceite	30
3. Análisis y discusión de resultados	37
3.1. Distribución de productos	37
3.2. Análisis de productos sólidos y gaseosos	39
3.2.1. Análisis de gases de proceso	40
3.2.2. Biocarbón	41
3.3. Caracterización del Bioaceite	44
3.3.1. Contenido de humedad.....	44
3.3.2. Densidad, pH y viscosidad.....	45
3.3.3. Análisis elemental.....	46
3.3.4. Esquema de fraccionamiento mediante solventes	48
3.3.5. Material insoluble.....	50
3.3.6. GC-MS	57
Conclusiones y recomendaciones.....	67
Bibliografía	71

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Esquema de los procesos de conversión de la biomasa y productos del procesamiento termoquímico	6
Figura 1-2. Aplicaciones de los productos de pirólisis rápida de biomasa.....	8
Figura 1-3 Estructura de las biomásas lignocelulosicas.....	9
Figura 1-4. Mecanismo de reacción de la biomasa para la pirólisis rápida propuesto por (Xiu 2011).....	10
Figura 1-5. Montaje experimental y resultados por familias de compuestos (Adaptado de (Lu et al. 2010)).....	13
Figura 2-1. Diagrama de proceso del experimento realizado.....	23
Figura 2-2. Equipo de cromatografía Varian 3800	28
Figura 2-3. Viscosímetro Cannon-Fenske	31
Figura 2-4. Esquema de fraccionamiento realizado al bioaceite	32
Figura 2-5. Descripción de la extracción con agua	33
Figura 2-6. Extracción con éter.....	34
Figura 2-7. Extracción con diclorometano.....	34
Figura 3-1. Distribución de productos obtenidos con las diferentes cantidades de catalizador.....	38
Figura 3-2. Distribución de productos teniendo en cuenta el agua contenida en el bioaceite.....	39
Figura 3-3. Composición promedio de los gases para cada concentración de catalizador durante el proceso (composiciones en base libre de N ₂)	40
Figura 3-4. Diagrama Van Krevelen para combustibles sólidos y ubicación del biocarbón obtenido.	43
Figura 3-9. Resultados para el análisis elemental del bioaceite (a) Fresco y (b) Envejecido. (en base seca)	47
Figura 3-19. Análisis elemental de la fase generada durante el envejecimiento	48

Figura 3-10. Distribución de cada fracción del protocolo de fraccionamiento para el bioaceite fresco según cantidad de catalizador utilizado durante el proceso de pirólisis .	49
Figura 3-11. Distribución de cada fracción del protocolo de fraccionamiento para el bioaceite envejecido según cantidad de catalizador utilizado durante el proceso de pirólisis.....	50
Figura 3-12. Fracción de insolubles obtenidos del protocolo de fraccionamiento	51
Figura 3-13. Lignina pirolítica (Reuerman 2013)	52
Figura 3-14. Imágenes SEM para la muestra de la Figura 3-12(a).....	53
Figura 3-15. Imágenes SEM para la muestra de la Figura 3-12 (b).....	54
Figura 3-16. Microanálisis para las muestras de la Figura 3-12.	55
Figura 3-18. Análisis elemental de la fracción de insolubles.....	56
Figura 3-20. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 1 para el bioaceite fresco.....	58
Figura 3-21. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 1 para el bioaceite envejecido.	59
Figura 3-22. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 3 para el bioaceite fresco.....	60
Figura 3-23. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 3 para el bioaceite envejecido	61
Figura 3-24. Espectro general de compuestos en GC/MS	65

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1. Análisis próximo para el bagazo de caña	19
Tabla 2-2. Análisis último y poder calorífico del bagazo de caña.....	20
Tabla 2-3. Contenido de material lignocelulósico para el bagazo de caña.....	22
Tabla 2-4. Condiciones de operación para todos los experimentos.....	24
Tabla 2-5. Método y columna para el análisis de los compuestos menos polares	35
Tabla 2-6. Método y columna para el análisis de los compuestos más polares	36
Tabla 3-1. Análisis próximo para el biocarbón obtenido en cada experimento en %p/p..	42
Tabla 3-2. Análisis próximo en DAF	42
Tabla 3-3. Análisis último para el biocarbón en %p/p	43
Tabla 3-4. Contenido de humedad del bioaceite fresco y envejecido mediante Karl-Fischer	45
Tabla 3-5. Propiedades fisicoquímicas del bioaceite	46
Tabla 3-6. Total de compuestos identificados en las fracciones	61

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
M	Masa	kg	
V	Volumen	m^3	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
P	Densidad	kg/m^3	m/v
μ	Viscosidad	$N.s/m^2$	

Subíndices

Subíndice	Término
N_{2f}	Nitrógeno de fluidización
gnc	Gases no condensables
C	Condensables
B	Biomasa
bc	Biocarbón
ba	Bioaceite

Abreviaturas

Abreviatura	Término
DCM	Diclorometano
DAF	Dry-Ash-Free

Abreviatura Término

CHNO Carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno

Introducción

Actualmente la demanda mundial de energía es satisfecha en gran medida por combustibles derivados del petróleo o a partir del carbón; sin embargo, el incremento en la demanda de energía y la cada vez menor disponibilidad de reservas ha motivado investigaciones hacia la sustitución parcial de los combustibles convencionales mediante el uso de nuevos recursos alternativos. Estos deben cumplir importantes requerimientos de disponibilidad, precio, transporte, impacto ambiental, social, entre otros.

La biomasa, específicamente los residuos agroindustriales, se presentan como una opción llamativa, con un alto potencial para satisfacer la demanda energética, y por tanto se espera que su uso aumente en el futuro cercano (Melero et al. 2012). Las biomásas pueden ser transformadas mediante procesos biológicos o termoquímicos en combustibles de alto contenido energético. Los procesos biológicos son por lo general más selectivos en cuanto al tipo de producto que se logra obtener y pueden ser llevados a cabo en tiempos de reacción altos, contrario a esto los procesos térmicos que brindan múltiples y complejos productos en tiempos de reacción cortos (Bridgwater 2012).

Entre los procesos termoquímicos, se encuentran la combustión, gasificación, torrefacción y pirólisis, los cuales son procesos que requieren de una materia prima con menor contenido de humedad (<20%) y son usados para aquellas biomásas con alto contenido de lignina, la cual es más resistente a las acciones enzimáticas (Kalgo 2011). La pirólisis se da a temperaturas relativamente bajas y en una atmósfera libre de oxígeno (Basu 2010).

Los procesos de pirólisis sometidos a bajas tasas de calentamiento (5-100 °C/min) y temperaturas entre 400-600 °C son denominados como pirólisis lentas y se caracterizan por la alta producción de sólidos (60-70 %), y entre 10- 15 % de bioaceite (productos

líquidos). Contrario a esto la pirólisis rápida es caracterizada por las altas tasas de calentamiento (>1000 °C/s) y temperaturas entre 300-500°C y rápido enfriamiento de los condensables para producir como principal producto bioaceite (60-70 % p/p), 10-15 % de char y entre 15-20 % de gases ligeros.

La distribución de productos de la pirólisis depende del tipo de biomasa, condiciones de reacción y tecnología empleada en la descomposición térmica. Existen varias propuestas tecnológicas para la producción de bioaceites a través de pirólisis rápida como por ejemplo: pirólisis rápida en lechos fluidizados, reactores de caída libre, tecnologías de cono rotatorio, pirólisis ablativa, reactores de hilo caliente (wire mesh), reactor de tornillo (auger reactor), entre otras. Aunque si hay variedad de tecnologías, la gran mayoría está limitada al estudio de laboratorio y con cantidades de biomasa procesada muy pequeñas que dificultan el escalado.

Además de celulosa, hemicelulosa y lignina, la biomasa contiene pequeñas cantidades de material inorgánico (P, K, Ca, Mg, Na). La composición de este material también es un importante parámetro para las reacciones secundarias (Akhtar & Saidina Amin 2012), las cuales favorecen la disminución de la cantidad de productos líquidos y mientras aumenta la proporción de char y gas. En general el material mineral contenido en la biomasa facilita las reacciones secundarias de craqueo de los componentes producidos y queda acumulado en la superficie del biocarbón después del proceso de pirólisis rápida.

Cuando la biomasa puede ser desmineralizada mediante lavado ácido o neutro, en general el rendimiento de bioaceite se incrementa mientras que el de char se disminuye (Eom et al. 2011). El uso de catalizadores apropiados puede generar mayores rendimientos de productos deseados en el bioaceite, disminuyendo la formación de levoglucosan, ácidos carboxílicos, entre otros compuestos oxigenados que contribuyen a la inestabilidad y reactividad del producto final, como su repolimerización y finalmente un menor poder calorífico como combustible.

En este trabajo se abordó el proceso de pirólisis rápida de bagazo de caña con la adición de un catalizador, variando la relación biomasa/catalizador, se analizó su efecto sobre los productos líquidos respecto al proceso sin adición de catalizador, para lograr cumplir con el objetivo general propuesto en este trabajo, el de obtener bioaceite a partir de pirólisis

rápida de bagazo de caña en lecho fluidizado, con menor cantidad de compuestos oxigenados comparado con el producto obtenido a partir del proceso sin adición de cal.

Como objetivos específicos se plantearon:

- Determinar el efecto del catalizador en la biomasa sobre el rendimiento y composición del bioaceite.
- Evaluar la participación porcentual de los productos generados a partir del proceso de pirólisis rápida con diferentes relaciones biomasa-CaO.
- Valorar la calidad del bioaceite a largo plazo, producido bajo las mejores condiciones, con base en pruebas de envejecimiento.

Esta tesis está conformada por un primer capítulo donde se presenta la revisión del estado del arte acerca del proceso de pirólisis rápida catalítica de biomasa, según esta revisión, la adición de catalizadores se realiza con el objetivo de favorecer algunas composiciones finales del producto para que finalmente sea posible disminuir las etapas de refinación de este.

En el segundo capítulo se presenta la metodología experimental con la que se realizó este trabajo, las condiciones experimentales y los factores a tener en cuenta para obtener los resultados y evaluar los productos del proceso. Los experimentos de pirólisis rápida se realizaron en el pirólizador del Laboratorio de Ciencias de la Energía del grupo de Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas TAYEA.

En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos para la distribución y caracterización de productos y el análisis acerca del efecto que tuvo el catalizador en estos, también se evaluó el efecto del proceso de envejecimiento del bioaceite, finalmente se encuentran las conclusiones y recomendaciones para trabajos futuros.

1.Marco teórico

En este capítulo se presenta el estado del arte de los trabajos realizados en pirólisis rápida catalítica, además de la base teórica en la que se fundamenta esta tecnología. Es así como se describen los procesos de pirólisis rápida, adición de catalizadores el proceso y su influencia en los productos líquidos.

1.1. Generalidades del proceso de pirólisis rápida de biomasa

En un intento por dar solución parcial a una creciente demanda energética, han surgido diversas alternativas, y se ha buscado re-utilizar algunos desechos o sub-productos de diferentes procesos, es cómo surge el uso de los residuos agroindustriales para la generación de productos de mayor valor energético. Al tratarse de un tipo de material orgánico no vivo, la definición adoptada fue la de biomasa. (Comisión Europea 2007).

La biomasa, debido a sus diferentes orígenes y composición, es considerada como una materia prima heterogénea cuya composición fisicoquímica es variable aunque normalmente consiste principalmente en tres especies biopoliméricas: celulosa, hemicelulosa y lignina en proporciones de 35-50%, 15-25% y 15-30% respectivamente (Bulushev & Ross 2011) y proviene de especies vegetales o animales en proceso reciente de descomposición, esto para hacer la diferencia con la materia orgánica que posee millones de años en descomposición o de origen fósil o con la materia orgánica viva. En general la biomasa está compuesta por complejos compuestos orgánicos,

material mineral, y humedad. En la Figura 1-1 pueden observar los productos del procesamiento termoquímico de la biomasa.

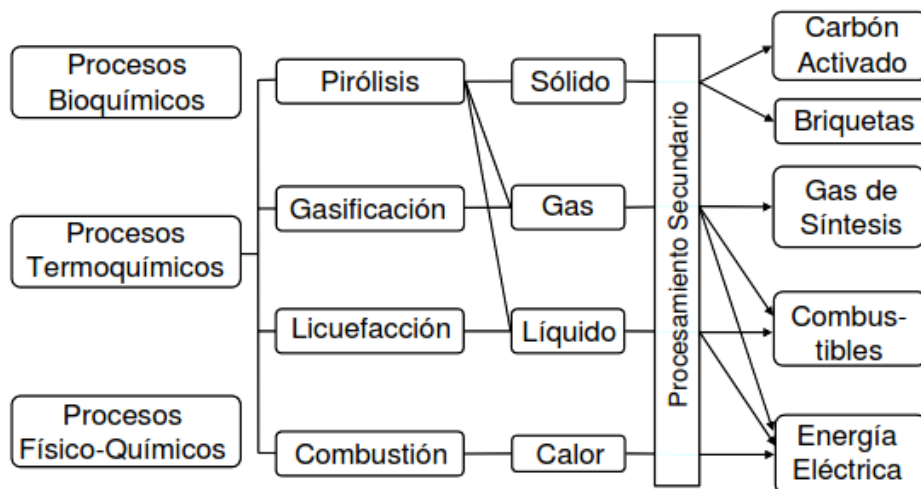


Figura 1-1. Esquema de los procesos de conversión de la biomasa y productos del procesamiento termoquímico

La pirólisis es la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno (Basu 2010), para altas tasas de calentamiento, superiores a 1000°C/s en la distribución de productos se ven favorecidos los productos líquidos, la despolimerización de los compuestos originales de la biomasa da lugar a compuestos fácilmente condensables y se le denomina pirólisis rápida. Ciertas condiciones del proceso favorecen la producción de líquidos como son la temperatura, el tiempo de residencia de los vapores, la velocidad de calentamiento de las partículas como consecuencia de su tamaño y la composición inicial de la materia prima.

La teoría sobre la pirólisis y su cinética ha sido motivo de numerosos estudios (Capart et al. 2004; Várhegyi 2007; Kim & Eom 2006; Vyazovkin & Wight 1999; Teng et al. 1997; Diebold 1994). En general, en la descomposición térmica de la biomasa se presentan un conjunto muy amplio de reacciones químicas sucesivas, paralelas y competitivas, el estudio de procesos de estas características es posible mediante simplificaciones que contemplan la descripción de la reacción o grupo de reacciones que limitan la velocidad global de reacción, para entender la cinética de la pirólisis de la biomasa se simplifica si

se asume que existe un paso limitante de la velocidad de reacción que tiene una elevada energía de activación, dentro de un mecanismo complejo de reacción (Várhegyi et al. 1997). Sin embargo, su estudio se limita a evidencia experimental debido a la amplia variedad de reacciones implicadas.

Hay varias características principales en el proceso de pirólisis rápida; Las altas velocidades de calentamiento, que requieren una biomasa con un tamaño de partícula pequeño. La temperatura, se ha reportado para distintas biomásas en el rango de 425-500°C para favorecer los productos líquidos y con tiempos de residencia cortos (<2 s). Y por último, la velocidad de enfriamiento de los vapores y los aerosoles de la pirólisis para producir el bioaceite (Hoekstra 1984; Mohan et al. 2006; Diblasi 2008; De Wild 2010; Kalgo 2011; Van der Steenhoven et al. 2011; Bridgwater et al. 1999).

La temperatura del reactor y la temperatura de reacción no son instantáneamente iguales, ya que la primera es mucho mayor debido a que debe existir un gradiente de temperatura para que se pueda dar la transferencia de calor (Bridgwater 1999). La temperatura de reacción en el proceso de pirólisis rápida afecta tanto la composición como el rendimiento de los productos. La cantidad de biocarbón producido por ejemplo, decrece con el aumento de la temperatura y a temperaturas bajas, solo parte de los compuestos lignocelulósicos reaccionan (De Wild 2010).

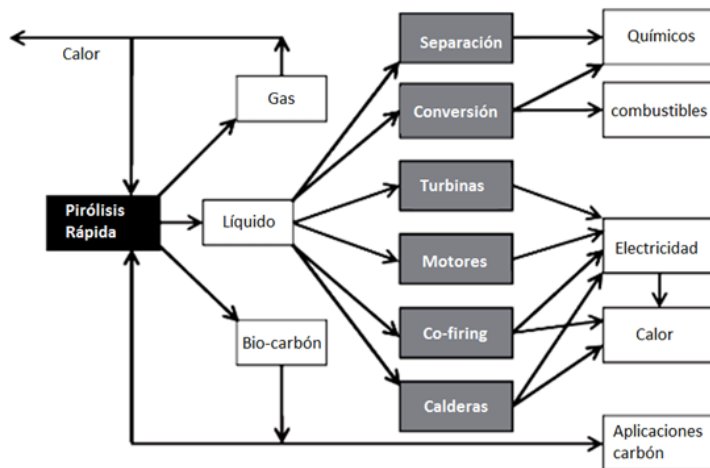


Figura 1-2. Aplicaciones de los productos de pirólisis rápida de biomasa (Bridgwater 2012)

Dependiendo del uso y aplicación (ver Figura 1-2) del bioaceite, este producto necesita diferentes procesos de refinación y/o separación como hidrocrqueo, esterificación, craqueo catalítico entre otros (Bridgwater 2012; Goldberg et al. 2012), procesos que finalmente eliminan los compuestos no deseados del bioaceite. Igualmente es necesaria también su estabilización para que durante el almacenamiento y transporte no se degrade en estructuras poliméricas más complejas y de mayor peso molecular resultando en un aceite más viscoso (Carlson et al. 2008).

1.2. Aspectos teóricos

La biomasa está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina, algunos compuestos orgánicos agrupados en extractos, agua y cenizas (De Wild 2010). La composición inicial de la biomasa cambia significativamente los resultados del proceso como las composiciones y rendimientos de los productos (Akhtar & Saidina Amin 2012), el contenido de material inorgánico presente en la biomasa original juega un papel importante durante el proceso ya que le proporciona al proceso un efecto catalítico, favoreciendo que las moléculas en descomposición del material lignocelulósico se

dividan en moléculas más pequeñas lo cual sucede porque los el material inorgánico se encuentra principalmente en forma de óxidos y estos son reactivos en presencia de algunos grupos funcionales oxigenados (Zheng et al. 2013). Es posible entonces favorecer algunos productos durante la pirólisis rápida de biomasa mediante la inclusión de una etapa catalítica “in- situ” disminuyendo así la cantidad de compuestos no deseados en los productos líquidos (French & Czernik 2010; Zhang et al. 2009).

La biomasa sometida a diferentes procesos térmicos, químicos o biológicos resulta útil para la generación de productos de mayor valor energético (combustibles gaseosos, líquidos o sólidos). Durante la pirólisis, los enlaces de las cadenas poliméricas se rompen dando lugar a nuevos compuestos con menor grado de polimerización, además de gases ligeros (van de Weerdhof 2010). Debido a la complejidad estructural de los constituyentes que conforman la biomasa (ver Figura 1-3), los desarrollos cinéticos para explicar los mecanismos por los cuales se generan los constituyentes del bioaceite es difícil de determinar, por lo cual el diseño y escalado se basa en evidencia experimental y está altamente influenciado por las condiciones de proceso y la biomasa empleada.

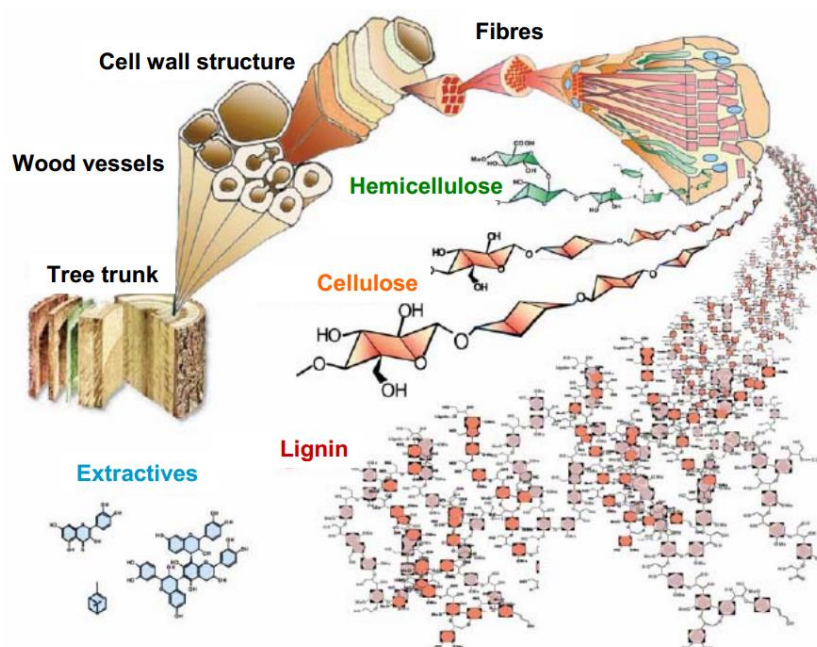


Figura 1-3 Estructura de las biomásas lignocelulósicas (De Wild 2010)

La celulosa es el principal componente de la biomasa lignocelulósica, la celulosa es un biopolímero que normalmente contiene entre 200-7000 unidades de monómero β -glucosa, las cuales están ligadas a través de enlaces β -1,4-O-glucosídico formando estructuras plano helicoidales, la hemicelulosa está conformada por monómeros de D-pentosas enlazadas formando estructuras ramificadas, la lignina es el compuesto más heterogéneo, no contiene una estructura cristalina definida (Montoya et al. 2013) y su aporte energético es mayor ya que su relación C/H es mayor que los otros dos constituyentes principales, la organización que tienen estos componentes en las biomasa lignocelulósicas se ilustra en la Figura 1-3. Las diferencias entre estos compuestos explica las diferencias de temperaturas a las que se desvolatilizan.

La descomposición térmica de los biopolímeros que constituyen la biomasa ocasiona que estos se rompan generando diversos compuestos orgánicos, como acetonas, ácidos, aldehídos, esterres, entre otros compuestos complejos derivados del proceso de pirólisis rápida. Existen diversos modelos para la predicción de la velocidad de reacción, en general estos modelos se enfocan en el estudio de componentes globales, un ejemplo se presenta en la Figura 1-4.

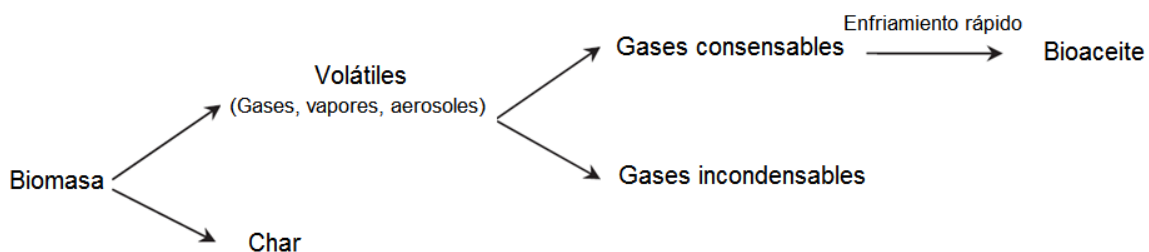


Figura 1-4. Mecanismo de reacción de la biomasa para la pirólisis rápida propuesto por (Xiu 2011)

En busca de favorecer algunos compuestos de interés para aumentar el valor energético del producto líquido se ha estudiado la adición de algunos catalizadores dentro del proceso, como zeolitas (como soporte), ciertos minerales que pueden estar presentes naturalmente dentro de la biomasa original

1.3. Estado del arte

El bioaceite resulta ser una compleja mezcla de compuestos orgánicos que contiene fragmentos moleculares de celulosa, hemicelulosa y lignina, principales componentes de su precursor, la biomasa. Por lo que debe ser “refinado” sea cual sea su posterior uso, más adelante se mencionan algunas técnicas para el *Upgrading* de este líquido que incluyen etapas catalíticas que de manera selectiva eliminan los compuestos oxigenados aumentando el valor energético del combustible y mejorando así su calidad (Atutxa et al. 2005).

En busca de mejorar la calidad del bioaceite durante el mismo proceso de pirólisis en términos del tipo de compuestos producidos y cantidad de oxigenados se ha buscado implementar distintos catalizadores que de manera selectiva promueven ciertas reacciones de desoxigenación durante la pirolisis. En general hay dos tipos de catalizadores utilizados: ácidos y básicos, dentro de los ácidos se han estudiado distintos tipos de zeolitas y dentro de los básicos existen distintos tipos de óxidos metálicos, estos últimos pueden llegar a estar presentes en la biomasa como parte del material inorgánico propio de la absorción de nutrientes del suelo durante el crecimiento de la planta.

Una forma de aislar el efecto catalítico del material inorgánico presente en la biomasa es removerlo de ella, así los métodos más usados son lavados con diferentes sustancias, entre ellas, agua destilada o soluciones acidas o alcalino (Eom et al. 2011; Atadana et al. 2010) los cuales disminuyen significativamente la cantidad de material mineral presente. Una vez aislado el efecto catalítico, es posible cuantificar los cambios en la composición de los productos con la adición de catalizadores. Sin embargo, con el lavado de la biomasa se puede llegar a presentar degradación de las estructuras poliméricas de celulosa, hemicelulosa y lignina (Mayer et al. 2012). En la investigación de Eom (Eom et al. 2011) se realizó un lavado con HCl y HF y se lleva a cabo la pirólisis en termobalanza con rampas de calentamiento pequeñas (10°C/min) aunque no entra en el rango de las

tasas de calentamiento de la pirólisis rápida, da cuenta del efecto que tiene el lavado sobre la composición del bioaceite debido a los minerales de la biomasa original.

En otros experimentos, se emplea NaOH para realizar el lavado de la biomasa (Atadana et al. 2010), la investigación se concentra en evaluar el efecto sobre unos compuestos específicos y sobre el rendimiento de los productos concluyendo que, se presenta una disminución en la fracción de levoglucosan producida y un aumento de los compuestos aromáticos. Los experimentos se realizaron para evaluar el efecto de un catalizador, que para este caso fue zeolita (HZSM-5), el efecto es similar a otros catalizadores al promover las reacciones secundarias de craqueo, aumentando la producción de gases como el CO y el CO₂, este catalizador promueve también la formación de agua durante la pirólisis, brindando un producto con mayor porcentaje de humedad.

Conociendo cantidades iniciales de material mineral (Lu et al. 2010) analizó los cambios en la composición de los productos agregando nano partículas de óxidos de metales: MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO, ZnO; y concluyó que la adición de óxido de calcio reduce la producción de fenoles, ácidos y anhidroazucars. En un análisis principalmente cualitativo, estudió la distribución de compuestos (ver Figura 1-5) en los vapores de pirólisis rápida mediante espectrometría de masas acoplada con cromatografía de gases y concluyó que de un lado, los catalizadores causan el craqueo de los productos hasta gases difíciles de condensar o la polimerización para formar coque o char mientras que por otro lado promueve el craqueo de los oligómeros no-volátiles en otros monómeros favoreciendo la producción de bioaceite, el estudio no reporta los rendimientos de los productos generales gas, sólidos y líquidos por lo que no se determina el efecto de los catalizadores globalmente.

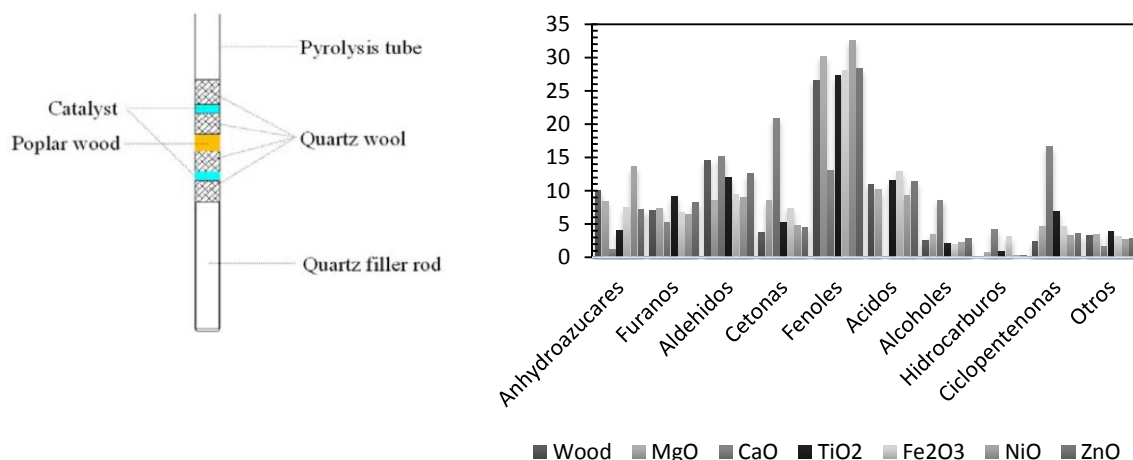


Figura 1-5. Montaje experimental y resultados por familias de compuestos (Adaptado de (Lu et al. 2010))

Los modelos de contacto más usados para la catálisis “*in situ*” son la adición del catalizador en el mismo medio de fluidización ya sea como partículas dentro de este (Lin et al. 2010) o soportadas sobre las partículas de fluidización (Mullen et al. 2011), otro caso es la adición de una etapa con un lecho fijo soportado después del lecho fluidizado (Williams & Nugranad 2000). Sin embargo, a la hora de operar este sistema, las condiciones de fluidización y los tiempos de residencia aumentan por la inclusión de esta etapa lo que también favorece las reacciones de craqueo secundarias; en el caso del catalizador en el medio de fluidización intervienen fenómenos como la desactivación del catalizador y su difícil reemplazo, lo cual implica que la continuidad en el proceso no se garantiza a no ser de que sea posible reemplazar el lecho de manera continua o que la desactivación del catalizador no tenga lugar.

Se llevaron a cabo experimentos para una operación en lecho fluidizado con dos catalizadores, Ca⁺ soportado en pellets de Y-zeolita y β-zeolita, ambos catalizadores contribuyen a la eliminación de oxígeno de los productos formando CO y CO₂, de acuerdo con la reacción (i) disminuyendo la concentración de ácidos orgánicos en 50% (Mullen et al. 2011). Finalmente, concluyó que el bioaceite producido contiene una menor cantidad de oxígeno por lo que la relación C/O aumenta. Sin embargo, observó una disminución en el rendimiento de bioaceite del 30%.



Wang (Wang et al. 2010) realizó experimentos con dos tipos de catalizadores, con carácter ácido (Zeolita MCM-41) y con carácter básico (CaO). Éste último es usualmente utilizado en procesos de gasificación en donde ayuda a promover reacciones de craqueo, los experimentos de pirólisis se realizaron en TGA acoplado con FTIR para la detección de grupos funcionales, aunque no se trata propiamente de pirólisis rápida ya que la velocidad de calentamiento utilizada es de 90°C/min. Sus resultados incluyen una disminución en la concentración de ácidos mientras que la presencia de hidrocarburos se ve favorecida, analiza la química desde el anterior grupo de reacciones, entonces los ácidos se ven reducidos por reacciones de neutralización con el CaO formando agua y carboxilatos, estos últimos se pueden descomponer en cetonas y CaCO₃, también concluye que la absorción de CO₂ y agua sobre CaO solo es posible a temperaturas por debajo de los 300°C. Como conclusión afirma que con la adición de CaO se favorecen los hidrocarburos y la desacidificación de los productos. Aunque estos resultados solo son para un proceso convencional de pirólisis se puede llevar control de los grupos funcionales formados.

El óxido de calcio que utilizó (Lin et al. 2010) corresponde al grado comercial y en operación en lecho fluidizado aunque la escala a la que lo realizaron es de solo algunos gramos por minuto reporta las variaciones para diferentes relaciones biomasa/catalizador para el ácido fórmico, levoglucosan, fenol, guiacol y acetol. Analiza el biocarbón producido mediante difracción de rayos X (XRD). Otros catalizadores minerales han sido también estudiados (Beaumont & Schwob 1984), sin embargo, algunos favorecen la producción de agua elevando el contenido de humedad del bioaceite, la evaluación de un catalizador ácido FeCl₃ y uno básico NaOH lleva a que con un catalizador ácido se favorezcan las reacciones de hidratación mientras el catalizador básico promueve la formación de gas y char.

Los análisis del bioaceite se llevan a cabo mediante espectrometría de masas y el de gases mediante cromatografía de gases (MS/CG) (Mullen et al. 2011; Williams &

Nugranad 2000; Lin et al. 2010; Lu et al. 2010) además en la caracterización del bioaceite también son usadas técnicas como análisis fraccionado y análisis elemental (Williams & Nugranad 2000).

En general el uso de catalizadores cambia la composición de los productos así como el carácter ácido o básico de estos (Bulushev & Ross 2011), es de notar que las condiciones de proceso no se ven apreciablemente afectadas por el uso de catalizadores, la temperatura de operación por ejemplo se mantiene en un rango óptimo entre 450 y 500°C para la producción de líquidos. La química que envuelve el proceso es compleja y aún en desarrollo ya que existen intermediarios durante el proceso que no son posibles determinar.

A pesar de los numerosos estudios que existen en la literatura, en la mayoría de los casos los experimentos llevados a cabo no representan realmente condiciones de pirólisis rápida por lo que sus resultados deben ser analizados con cierta crítica. De allí la importancia del presente trabajo que busca explorar los efectos de las reacciones catalíticas en procesos de pirólisis rápida en lecho fluidizado.

2. Montaje experimental y metodología

En este capítulo se presenta la metodología utilizada durante el desarrollo de este trabajo, el método de caracterización de la materia prima, el seguimiento del proceso, como se realizaron los balances de materia y finalmente se hace una descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de los productos obtenidos.

2.1. Caracterización de la biomasa

La biomasa está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina; en general, la biomasa representa un atractivo potencial para la producción de biocombustibles, cogeneración de energía eléctrica e incluso la generación de productos químicos algunos de interés energético, las proporciones de sus componentes varían fuertemente de una biomasa a otra e influye potencialmente en los productos que pueden ser obtenidos de ella. En consecuencia y como parte del control de los resultados finales, se realizó la caracterización de la materia prima seleccionada para realizar los experimentos, para este caso se utilizará bagazo de caña.

2.1.1. Análisis próximo

En el análisis próximo se determina el contenido de humedad, carbono fijo, material volátil y cantidad de cenizas de una muestra. Este análisis es importante para estimar la

capacidad energética de los materiales carbonosos, determinar rendimientos del proceso y realizar los balances de masa y energía. La humedad de las biomásas es representada como la cantidad de agua por unidad de masa de sólido seco. El contenido de humedad de las biomásas está clasificado en dos categorías: Humedad libre y humedad ligada. La humedad libre hace referencia a la humedad que está adsorbida en la parte externa de las biomásas, la cual es lograda por el equilibrio de difusión del agua entre el aire atmosférico y la partícula sólida.

La humedad ligada está asociada con el contenido de agua que se encuentra en el interior de los capilares y poros de las estructuras celulares, además del agua ligada por puentes de hidrógeno con otros compuestos presentes en las biomásas. El contenido de humedad se determina con los protocolos dados en la norma ASTM D-871-82 para maderas y ASTM D 1348-94 para celulosa, ASTM D 1762-84 para biocarbón, y E-949-84 para el contenido total de humedad.

El contenido de material volátil hace referencia a los compuestos orgánicos condensables y no condensables que son liberados de las biomásas cuando estas son calentadas. Este parámetro está ligado a la temperatura y tasa de calentamiento. Los protocolos experimentales para determinar este parámetro son las normas ASTM D-3175-07, y E-872, aunque en la actualidad también se ha popularizado el uso de los análisis termo gravimétricos (ASTM 7582). El contenido de materia volátil de las biomásas es por lo general mayor al de los carbones, puede estar comprendido entre 40-80 % p/p.

El contenido de cenizas es el residuo inorgánico que queda luego de que la biomasa ha sido completamente quemada. Los principales elementos presentes en las cenizas son el Na, K, Ca, Si, Fe, Mg, Mn, Cl, Cr. El contenido de cenizas es determinado por las normas ASTM D- 1102 para maderas, E-1755-01 para biomásas. Las biomásas lignocelulósicas por lo general tienen contenidos de cenizas menores al 1 % (García-Pérez et al. 2010); sin embargo, hay excepciones como la cascarilla de arroz, residuos de tabaco que contienen entre 5-20 % de material inerte, en su mayoría compuesto de óxidos de silicio

El porcentaje de carbono fijo es la masa de materia orgánica que queda luego de que se ha liberado la materia volátil y la humedad. No existe una norma para determinar de manera directa el porcentaje de carbono fijo, normalmente esto se hace sustrayendo el material volátil, la humedad y el contenido de cenizas del peso original de la biomasa (ver en Tabla 2-1 el resumen de los resultados de los análisis próximos para el bagazo de caña utilizado).

Tabla 2-1. Análisis próximo para el bagazo de caña

Biomasa	ASTM	% P/P
Humedad	D 7582	5.25*
Cenizas	D 7582	3.90
Carbono Fijo	D 7582	8.30
Volátiles	D 7582	82.55

*Se realizó una prueba de humedad a la muestra antes de cada prueba reportando alrededor de 8% de humedad

Este análisis se realizó en el Laboratorio de Análisis Químicos de Carbones de la Facultad de Minas. Se determinó el contenido de humedad residual, porcentajes de material volátil, contenido de cenizas, y carbono. Basado en los protocolos ASTM. Se requieren aproximadamente 10 g de cada biomasa para el análisis completo, la biomasa debe tener una granulometría pasante malla 60.

2.1.2. Análisis último y poder calorífico

La biomasa contiene gran cantidad de compuestos orgánicos complejos, material mineral, y humedad. El material orgánico está compuesto por Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Oxígeno, y pequeñas cantidades de Azufre orgánico. El contenido de estos elementos se determinó con un analizador elemental EXETER CE 490, empleando 1500 µg de muestra pasante malla 60. Los resultado para la caracterización del bagazo de caña empleado en las pruebas de pirólisis se presentan en la Tabla 2-2

Tabla 2-2. Análisis último y poder calorífico del bagazo de caña

%C	%H	%N	%O	%S	PC [J/g]
46.6	5.92	0.14	43.35	0.09	16915

De acuerdo con el análisis último se puede observar que se trata de materiales con altos contenidos de oxígeno, que si se compara con un carbón típico, el contenido de oxígeno en una biomasa puede ser más del doble que el que tendría el carbón. Esto explica que los productos líquidos de una pirólisis sean compuestos oxigenados poco estables para su uso posterior.

2.1.3. Contenido de material lignocelulósico

Los porcentajes de lignina, celulosa y hemicelulosa fueron analizados en el Laboratorio de Flujos Reactivos y Bioprocesos de la Facultad de Minas, mediante la implementación de método normativo NREL-510, que permite calcular el porcentaje de lignina soluble e insoluble a través de dos etapas de hidrólisis con ácido sulfúrico (Sluiter et al. 2011). La biomasa se hace reaccionar con ácido sulfúrico durante una hora, posteriormente se le adiciona agua desionizada para obtener una concentración final de ácido sulfúrico de 4 % (%p/p) y terminar la reacción en una autoclave a 120 °C durante una hora. La solución es filtrada para separar el sólido, determinando el contenido de lignina insoluble en ácido. El residuo es lavado con agua desionizada para retirar el exceso de ácido presente. El sólido es secado a 105 °C por 12 h, pesado y colocado en una mufla a 500 °C por 6 h. El porcentaje de lignina insoluble en ácido en la biomasa en base seca es calculado por la ecuación (2-1).

$$\% \text{ Lignina insoluble en ácido} = \left(\frac{m_2}{m_1 * \frac{\% \text{ sólidos totales}}{100}} \right) * 100 \quad (2-1)$$

m_1 : Peso inicial muestra (g)

m_2 : Peso final de la muestra después del secado (g)

El porcentaje de sólidos totales se determina introduciendo la biomasa en un horno a 105°C hasta peso constante, es decir $\pm 0,1$ % de cambio en el peso. Se calcula como el porcentaje del peso inicial menos el final dividido la masa inicial.

El contenido de lignina soluble en ácido corresponde a la lignina que se disolvió durante la hidrólisis realizada previamente, el líquido obtenido en la filtración se analiza con un espectrofotómetro usando absorbividad a una longitud de onda de 205 nm y 240 nm. El contenido de lignina soluble se halla mediante la ecuación (2-2)

$$\%Lignina\ soluble\ en\ ácido = \left(\frac{\frac{A}{b * a} * df * V * \frac{L}{1000mL}}{\frac{m * \% sólidos\ totales}{100}} \right) * 100 \quad (2-2)$$

A: absorbancia a 240nm

df: factor de dilución

b: longitud de la celda

a: adsortividad, igual a 110L/g.cm

V: volumen del filtrado, 87ml

m: masa inicial de la biomasa

El porcentaje de celulosa y hemicelulosa, se determina partiendo de que en la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa hay pérdida de moléculas de agua, por lo tanto es posible establecer una relación entre las masas moleculares de la glucosa y celulosa, al igual que entre la xilosa y hemicelulosa, considerando esta como componente mayoritario en la hemicelulosa. El factor de relación entre la concentración de glucosa y el contenido de celulosa es 0.9 y para la hemicelulosa es 0.88, los cuales son utilizados para calcular el contenido de cada uno de estos carbohidratos estructurales. Por lo tanto, la concentración de carbohidratos estructurales, celulosa y hemicelulosa están definidos por las ecuaciones (2-3 y (2-4 (Mateus Fontecha 2011).

$$\%Celulosa = 0.9 (\% Glucosa) \quad (2-3)$$

$$\%Hemicelulosa = 0.88 (\%Xilosa + \%Arabinosa + \%Galactosa) \quad (2-4)$$

La cuantificación de los monosacáridos provenientes de la hemicelulosa (xilosa, galactosa, arabinosa, manosa) y celulosa (glucosa) se hizo con el líquido obtenido en la filtración a través de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). Se utilizó agua con un flujo de 0,6 mL/min y una temperatura de 85 °C en el horno. La concentración de cada uno de los monosacáridos fue calculado usando la ecuación (2-5)

$$\% \text{ Carbohidrato} = \left(\frac{C * V_f}{\frac{m_1 * \% \text{ sólidos totales}}{100} * FC} \right) * 100 \quad (2-5)$$

m_1 : peso inicial de la muestra, g.

V_f : volumen del filtrado, 87ml

C: concentración de monosacárido reportado en el HPLC, mg/mL

FC: factor de corrección de la cantidad de monosacáridos degradados durante la segunda etapa de la hidrólisis.

Los resultados del análisis de contenido lignocelulósico se reportan en la Tabla 2-3 para la materia prima utilizada en las pruebas de pirólisis rápida

Tabla 2-3. Contenido de material lignocelulósico para el bagazo de caña

Caracterización	(%)	Norma
Humedad inicial	9.81 ± 0.18	NREL/TP-510-42621
Sólidos inicial	90.19 ± 0.18	NREL/TP-510-42621
Extractivos totales	4.57 ± 0.07	NREL/TP-510-42619
Tappi 204 cm-97		
Cenizas (sin extractivos)	1.14 ± 0.22	NREL/TP-510-42622
Lignina soluble (240 nm)	3.63 ± 0.11	NREL/TP-510-42618
Lignina insoluble	18.13 ± 0.37	NREL/TP-510-42618
Celulosa	43.55 ± 1.82	NREL/TP-510-42618

Hemicelulosa	32.99 ± 0.81	NREL/TP-510-42618
Proteína (sin extractivos)	0.9 ± 0.00	Kjeldahl - NTC 4657
TOTAL	100.34	

2.2. Condiciones experimentales

Como resultado de investigaciones anteriores realizadas en el mismo reactor se determinaron las condiciones óptimas para realizar el proceso con la biomasa elegida y el reactor de pirólisis empleado (ver Tabla 2-4). El proceso completo consta de una etapa de alimentación mediante un sistema de tornillo sin fin que transporta la biomasa desde la tolva hasta la entrada del reactor a razón de 3 kg/h, en la Figura 2-1 se presenta el esquema del proceso y sus etapas. El reactor cilíndrico está fabricado en acero al carbón de 10 cm de diámetro en la zona de reacción y 14 cm de diámetro en la zona de freeboard, su longitud 100 cm, se encuentra aislado por una chaqueta de material cerámico después de las resistencias eléctricas, al interior del reactor se encuentra un lecho de arena sílice pasante malla 30 de 20 cm de alto en estado de reposo.

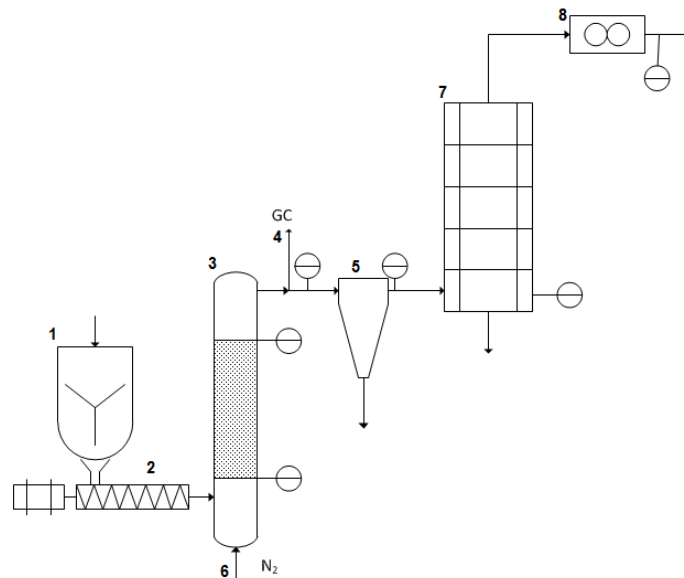


Figura 2-1. Diagrama de proceso del experimento realizado.

1. Tolva 2. Tornillo alimentador 3. Reactor en lecho fluidizado 4. Muestreo de gas 5. Ciclón 6. Nitrógeno de fluidización 7. Condensador 8. Medidor de Flujo

En la Tabla 2-4 se ilustran las condiciones de operación empleadas durante el proceso de pirólisis en las cuales se encontraron los mejores rendimientos hacia los productos líquidos

Tabla 2-4. Condiciones de operación para todos los experimentos

Flujo N2 de fluidización [L/min]	50
Flujo alimentación de biomasa [kg/h]	3
Temperatura de operación [°C]	500
Temperatura condensador [°C]	-20
Altura del lecho en reposo [m]	0.2
Tamaño de partícula de biomasa (mm)	0.2
Tamaño de partícula del catalizador (mm)	0.2

Después del reactor se encuentra el ciclón para la separación de sólidos y finalmente un condensador con un volumen de 360 L, la temperatura del condensador se fijó en -20°C, la forma del condensador permite una rápida expansión de los gases favoreciendo la condensación, el área y tiempo de residencia de los gases de pirólisis se aumentaron mediante deflectores al interior de este. Se tienen medidores de temperatura para hacer un seguimiento de la evolución térmica de cada experimento, en el reactor, a la salida del reactor y en el condensador.

2.2.1. Catalizador

El catalizador fue seleccionado con base en la revisión bibliográfica, de tal manera que favoreciera las reacciones de desoxigenación. Las proporciones utilizadas fueron 2, 5 y

10% en relación peso catalizador/peso biomasa (w/w) con la biomasa y se comparó con el proceso realizado a una biomasa sin adición de catalizador. El flujo de biomasa utilizado que se suministró en total al sistema 3kg de bagazo de caña durante la duración del experimento (todas las pruebas experimentales de pirólisis rápida fueron de una duración aproximada de 1 hora), se utilizó un tamaño de partícula entre 0,6 y 0,8 mm para el catalizador, así como también la arena sílice utilizada en el lecho de fluidización. Cada experimento se llevó a cabo por duplicado, para garantizar reproducibilidad.

Para establecer las condiciones en las que sería adicionado el catalizador fueron tenidas en cuenta diferentes configuraciones, inicialmente se consideró lecho fijo a la salida del reactor, en el que el catalizador para que los gases generados durante la pirólisis lo impregnaran y permitiera de esa manera las reacciones catalíticas deseadas. Sin embargo, esta etapa adicional provocó una contrapresión cambiando las condiciones hidrodinámicas para la fluidización lo que llevaría a un pobre control del tiempo de residencia.

La segunda opción considerada fue el mezclado mecánico del catalizador con la biomasa, al tratarse de granulometrías similares y debido a las cantidades utilizadas y tiempos de operación no se presentó segregación considerable; sin embargo, con el paso de la biomasa hacia el reactor se genera una acumulación del catalizador dentro del lecho fluidizado cambiando también las condiciones hidrodinámicas del sistema. Finalmente, se optó por adicionar el catalizador dentro del lecho de arena garantizando que las granulometrías fueran iguales y altura del lecho constante en las diferentes relaciones catalizador/biomasa utilizada disminuyendo a su vez la cantidad de arena sílice conforme las relaciones de catalizador/biomasa aumentaban para garantizar condiciones fluidodinámicas similares para todos los experimentos.

2.2.2. Balance de materia para el proceso de pirólisis rápida

Para realizar los balances de materia y energía de cada experimento fueron medidos el flujo volumétrico de gas de arrastre, flujo másico de biomasa alimentada, temperatura del reactor, flujo volumétrico de salida total de gases, composición química de gases y humedad relativa de gases de salida, las demás variables son estimadas con balances en los impinger y con balances globales de todo el proceso.

- Variables medidas durante el proceso
 - Temperatura interna y externa del reactor
 - Flujo de biomasa (calibración tornillo dosificador)
 - Nitrógeno de fluidización (Rotámetro)
 - Biocarbón (Cuantificado al final de cada prueba)
 - Bioaceite (Pesado al final de la prueba)
 - Flujo de salida de Gas (Rotámetro)
 - Composición química gases no condensables (Cromatografía)
 - Temperatura de bulbo seco y bulbo húmedo en la corriente de salida de gases

El balance global de materia en el sistema considera como entrada la suma total de biomasa (m_B), el nitrógeno tanto utilizado para la fluidización como el de enfriamiento ($m_{N_2(g)} + m_{N_2(l)}$) y como salida se tiene el flujo total de gases (m_{GS}), el bioaceite (m_{Bio}) y biochar (m_{BC}) producidos:

$$m_B + m_{N_2(g)} + m_{N_2(l)} = m_{GS} + m_{Bio} + m_{BC} \quad (2-6)$$

Existe una porción de bioaceite que no es posible medir, debido a que, por un lado hay una parte que se queda adherido a las tuberías y accesorios, de otro lado otra fracción se

escapa con los gases de salida del sistema por no disponer la capacidad de condensación requerida. Estos factores dificultan su recuperación y cuantificación y se valora mediante un balance de materia que considera los gases que escapan, los gases no condensables (m_{Gnc}) y el agua generada (m_{H_2O}) que va en los gases totales:

$$m_{BNC} = m_{Gs} - m_{Gnc} - m_{N_2(l)} - m_{H_2O} - m_{N_2(g)} \quad (2-7)$$

La cantidad de gases no condensables (m_{Gnc}) se calcula con base en la fracción de Nitrógeno medido con cromatografía de los gases que salen del reactor, a los cuales se les ha retirado los condensables:

$$m_{Gnc} = \frac{m_{N_2(g)}}{f_{N_2}} \quad (2-8)$$

f_{N_2} es la fracción en peso de nitrógeno en los gases de salida del reactor, los gases que salen del reactor:

$$m_{Gs} = m_{Gnc} + m_{N_2(g)} + m_{Bio} \quad (2-9)$$

Finalmente, el bioaceite no cuantificado (m_{BNC}) queda entonces:

$$m_{BNC} = m_{Gs} - m_{Gnc} - m_{N_2(l)} - m_{N_2(g)} \quad (2-10)$$

No se presentaron pérdidas ni del lecho de arena utilizada para garantizar la fluidización ni del catalizador dentro del sistema. Estos elementos tampoco se mezclan con los productos del proceso y por estas razones no son considerados dentro del balance de materia para el sistema.

2.3. Caracterización de productos obtenidos

La caracterización de todos los productos se realizó en paralelo, aunque los objetivos de este trabajo se enfocan en el mejoramiento de la calidad del bioaceite, el análisis de los otros productos, brinda información respecto a lo que puede estar sucediendo durante el proceso de pirólisis que pueden estar afectando el bioaceite resultante.

2.3.1. Análisis de gases

Para esto se utilizó un equipo de cromatografía Varian CP 3800 conectado por una línea en acero inoxidable 316 de ¼" OD, en la cual se encuentra instalado un filtro de partículas y un sistema de burbujeo en isopropanol refrigerado para la captura de compuestos pesados y demás condensables, posterior a esto los gases son pasados por un sistema en serie de 3 impinger que contienen sílica gel, con el objetivo de retener la humedad remanente que pueda llevar los gases a analizar.



Figura 2-2. Equipo de cromatografía Varian 3800

El equipo cromatográfico de gases utilizado para el análisis es operado por medio del software de aplicaciones Star Chromatography Workstation. El equipo usa 2 columnas instaladas en serie mediante una configuración BackFlush-Bypass, en el primero hay una columna de referencia Hayesep R. 80/100 de 12' x 1/8". Tubing S.S. y el segundo una de referencia MoleSieve 13X 45/60 de 6' x 1/8", Tubing S.S. El gas de arrastre utilizado es Helio UAP Grado 5.0. El método de análisis parte de un programa isotérmico a 40°C por un tiempo de 25 minutos, con el inyector a 100°C y una presión en el sistema de columnas de 10 psi, lo que equivale a un flujo en columnas de 16.9 ml/min. El detector configurado es un TCD a una temperatura de 170°C con una temperatura de filamento de 250 ± 5 °C.

2.3.2. Caracterización del biocarbón

- **Análisis próximo**

Para caracterizar el biocarbón es necesario realizar el análisis próximo, este se realiza en el Laboratorio de Análisis Químicos de Carbones de la Facultad de Minas. En estas pruebas se determinó el contenido de humedad residual, porcentajes de material volátil, contenido de cenizas, y carbono fijo. Todos los análisis están basados en los protocolos ASTM. Se requieren aproximadamente 10 g de cada muestra para el análisis completo, y debe tener una granulometría pasante malla 60.

- **Análisis último**

El biocarbón producto de la pirólisis de biomasa también puede ser utilizado como combustible sólido, por lo que es necesaria su caracterización en este sentido. El contenido elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno, para el biocarbón se determinó con un analizador elemental EXETER CE 490 empleado la norma ASTM D 5373-05, con 1500 µg de muestra pasante malla 60.

2.3.3. Caracterización del bioaceite

Hay reportadas múltiples opciones para caracterizar los líquidos producto de la pirólisis rápida, para evaluar la estabilidad o los cambios que pudieran tener lugar en el bioaceite con el tiempo este se sometió a un proceso de envejecimiento forzado reportado por Oasmaa (Oasmaa & Meier 2005), finalmente se realizó la misma caracterización que al bioaceite fresco en busca de cambios significativos. Los recipientes con bioaceite son sellados herméticamente y sometidos a una temperatura de 80°C durante 24 horas, no se considera pérdida de masa.

- Densidad, viscosidad y pH

La densidad y la viscosidad son propiedades importantes de los combustibles. La densidad puede ser calculada utilizando la relación de peso/volumen a una temperatura controlada; por su parte la viscosidad es la medida de la resistencia que tiene un líquido a fluir, la viscosidad cinemática en combustibles se mide de acuerdo con la norma ASTM D445 y con el valor de la densidad conocida se puede determinar la viscosidad dinámica.

$$\mu = \nu \times \rho \quad (2-11)$$

En el método estándar se mide el tiempo en el que un volumen es desocupado por un flujo bajo gravedad en un capilar calibrado a una temperatura controlada, la viscosidad cinemática es la resultante del producto del tiempo medido por la constante de calibración del viscosímetro. Estas propiedades están completamente ligadas al contenido de agua del bioaceite (Oasmaa et al. 1997).

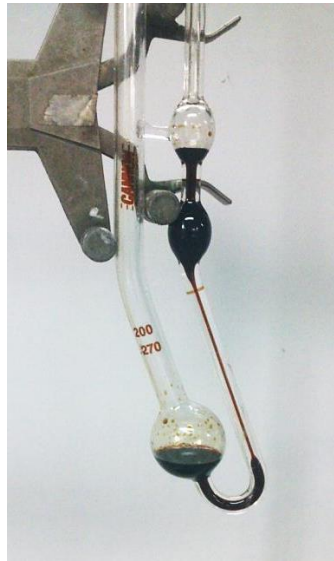


Figura 2-3. Viscosímetro Cannon-Fenske

- Contenido de humedad

El contenido de agua en el bioaceite es un importante parámetro que suministra información acerca de la capacidad energética del producto obtenido como combustible, este valor puede ser medido por el método Karl-Fischer (Garcia-Perez et al. 2007) bajo la norma ASTM E203-08 para determinación de humedad,

- Análisis elemental CHNO

Se determinó experimentalmente el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno, del bioaceite bajo la norma ASTM D 5373-08, utilizando el analizador elemental EXETER CE – 440 del Laboratorio de Ciencias de la Energía. Esta muestra posee una alta tendencia a evaporarse, por lo que se modificaron las condiciones del análisis para minimizar los riesgos de evaporación antes del análisis. De esta manera, se fijó la temperatura de combustión en 600 °C, temperatura de reducción en 650 °C.

- Esquema de fraccionamiento con solventes

La composición química del bioaceite se constituye de compuestos complejos y como ya se había dicho, su análisis se vuelve difícil mediante métodos convencionales como GC/MS. El método de fraccionamiento busca dividir el bioaceite según su naturaleza química, en este trabajo se presenta el método modificado para efectos prácticos, el cual consta de un esquema más sencillo de fraccionamiento (Figura 2-4).

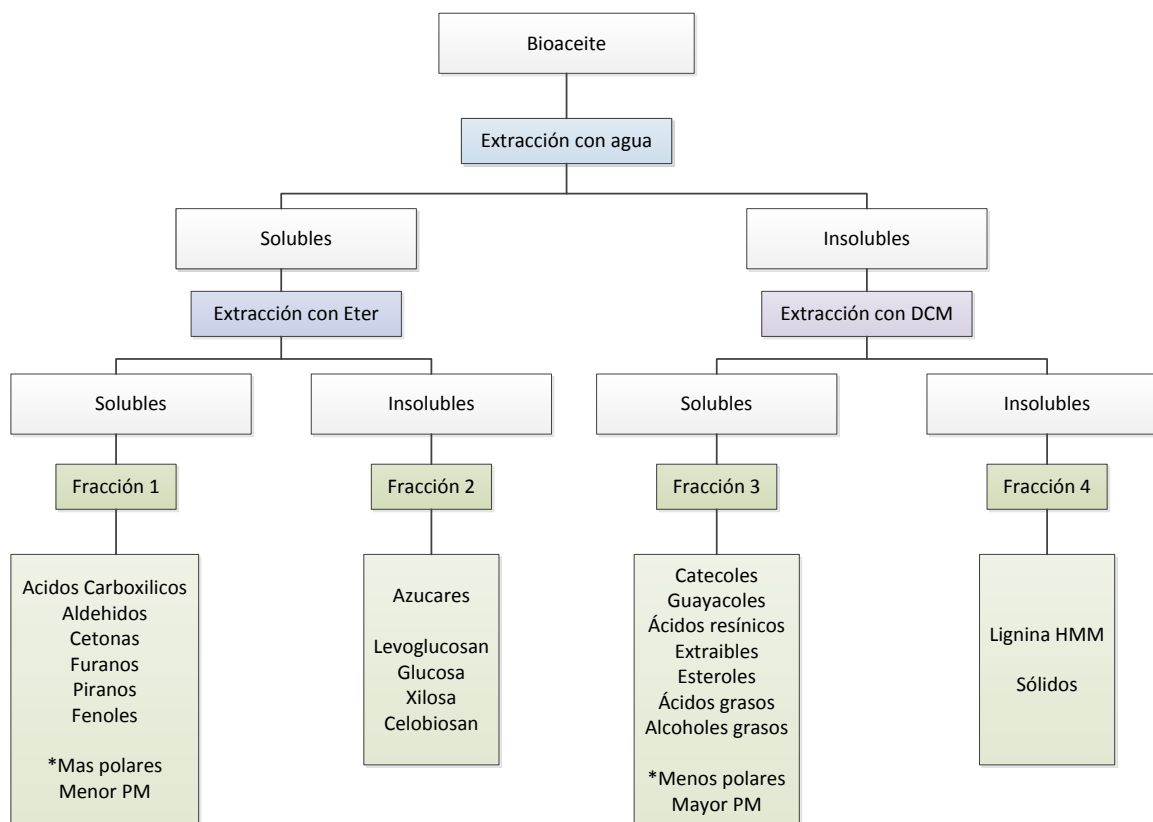


Figura 2-4. Esquema de fraccionamiento realizado al bioaceite

El objetivo del método es dividir el líquido en solubles e insolubles en agua inicialmente para posteriormente hacer una nueva extracción con solventes de otra naturaleza a ambas fracciones resultantes.

Extracción con agua:

A 3 g de bioaceite se le adicionan 30 ml de agua destilada, posteriormente se introducen en un baño ultrasónico durante 30 min para proporcionar un máximo contacto entre ambas sustancias, después de que están mezcladas se procede a hacer la separación de los sólidos con ayuda de una centrifuga durante 30 min para finalmente ser filtrada. La mezcla de agua y bioaceite forma una emulsión como se muestra en la Figura 2-5 (b), la separación de insolubles mediante la centrifuga es evidente en la Figura 2-5 (c).

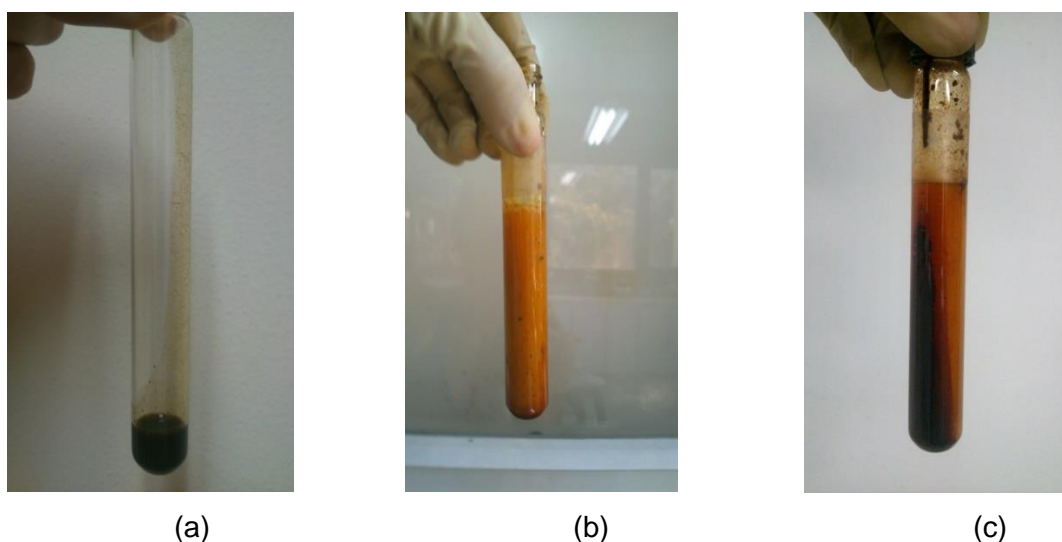
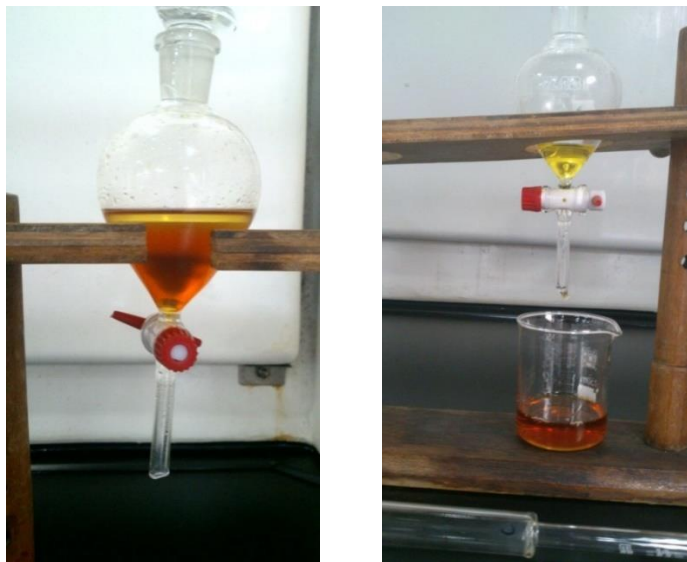


Figura 2-5. Descripción de la extracción con agua

Extracción con éter:

A la fracción soluble y filtrada del procedimiento anterior se le adiciona 15 ml de éter en un embudo de separación, se mezclan y se dejan separar las fases para su posterior separación, este procedimiento se realiza 3 veces con la misma fase orgánica generada en el embudo de separación. En la Figura 2-6 la fracción más oscura y densa corresponde a la fase acuosa de la separación.



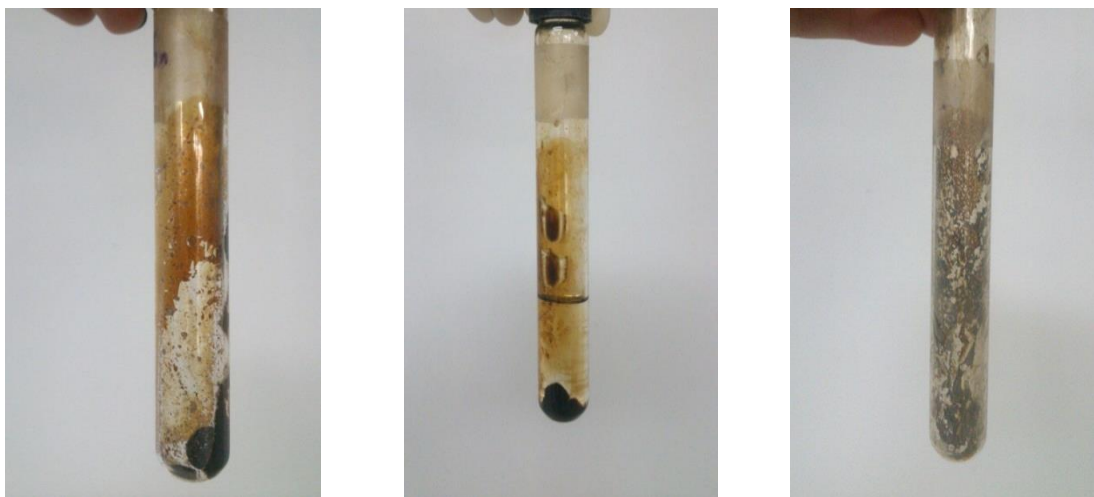
(a)

(b)

Figura 2-6. Extracción con éter

Extracción con diclorometano:

A la fracción que no es soluble en agua se le adiciona 15 ml de diclorometano y se deja por 30 min en el baño ultrasónico para facilitar el contacto con el solvente, después se filtra la mezcla y se cuantifican los residuos sólidos que no fueron disueltos por el diclorometano.



(a)

(b)

(c)

Figura 2-7. Extracción con diclorometano

- Evaluación cualitativa de los compuestos en el bioaceite mediante GC/MS

Es posible determinar la composición química de las fracciones F1 y F3 resultantes del protocolo de separación directamente por espectroscopia de masas acoplada a cromatografía de gases (Sipilä et al. 1998). Para esto se empleó un cromatógrafo de gases SHIMADZU QP 2010, acoplado a un detector de masas tipo Quadropolo, cada una de las fracciones fue analizada con una columna y un método diferente dependiendo de su naturaleza química. En la Tabla 2-5 se muestra las condiciones en las que se analiza la fracción menos polar del protocolo (Fracción 3)

Tabla 2-5. Método y columna para el análisis de los compuestos menos polares

Características	
Columna	HP-INNOWAX
Dimensiones	30m×0.25mm, i.d.x 0.25µm
Polaridad	Polar
Fracción analizada	F1
T _{inyección} [°C]	250
T _{inicial} [°C]	60
Tasa de calentamiento [°C/min]/T _{Máxima} [°C]	10/240
Tiempo de espera [min]	30
Relación Split	100
Flujo columna [ml/min]	118.3

Para la fracción 1 (compuestos de mayor polaridad) se establecieron las condiciones del método basadas en una revisión de los métodos existentes, las condiciones se presentan en la Tabla 2-5, mientras que para el análisis de la fracción 3 se utilizó una columna y un método diferente a fin de encontrar mayor afinidad con los compuestos buscados, las condiciones utilizadas en el CG/MS se presentan en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6. Método y columna para el análisis de los compuestos más polares

Características	
Columna	Rtx-5silMS w
Dimensiones	30m×0.25mm, i.d.x 0.25µm
Polaridad	No polar
Fracción analizada	F3
T inicial	50
Tasa de calentamiento [°C/min]/T _{Máxima} [°	10/330
Tiempo de espera [min]	0
Relación Split	100
Flujo columna [mL/min]	1.2

3. Análisis y discusión de resultados

En esta sección se presentan los resultados de la adición del catalizador durante el proceso de pirólisis rápida, su efecto en la distribución de productos y en las características de estos al realizar diversas técnicas de caracterización. El objetivo de mantener las condiciones de operación constantes fue necesario tener control sobre la participación del catalizador dentro del proceso y finalmente en los productos resultantes.

La adición del catalizador podría suponer una alteración de las condiciones de proceso al tratarse de un reactor en lecho fluidizado, en el cual cualquier cambio en las condiciones podría afectar los productos. Por lo tanto, se eligió la forma de adición del catalizador junto con la arena inerte que garantiza la fluidización.

Todos los experimentos de pirólisis fueron llevados a cabo por duplicado para garantizar la reproducibilidad en los experimentos con las relaciones y cantidades de catalizador utilizadas que se especificaron en la sección montaje experimental y metodología.

3.1. Distribución de productos

Las condiciones en que se ejecutaron los experimentos suponen condiciones de pirólisis rápida por lo que los productos líquidos se ven favorecidos más que los gaseosos o los sólidos tal como se presenta en la literatura. Mediante la cuantificación de los productos medidos de manera directa, es posible calcular los flujos que no son posibles obtener por medición directa, una parte de los productos líquidos no alcanza a condensarse en la etapa de condensación y salen en los gases de chimenea aun como productos

gaseosos. Finalmente, los rendimientos totales fueron calculados con base en el balance de materia presentado más atrás, los porcentajes están expresados en %p/p respecto al total de biomasa alimentada al proceso.

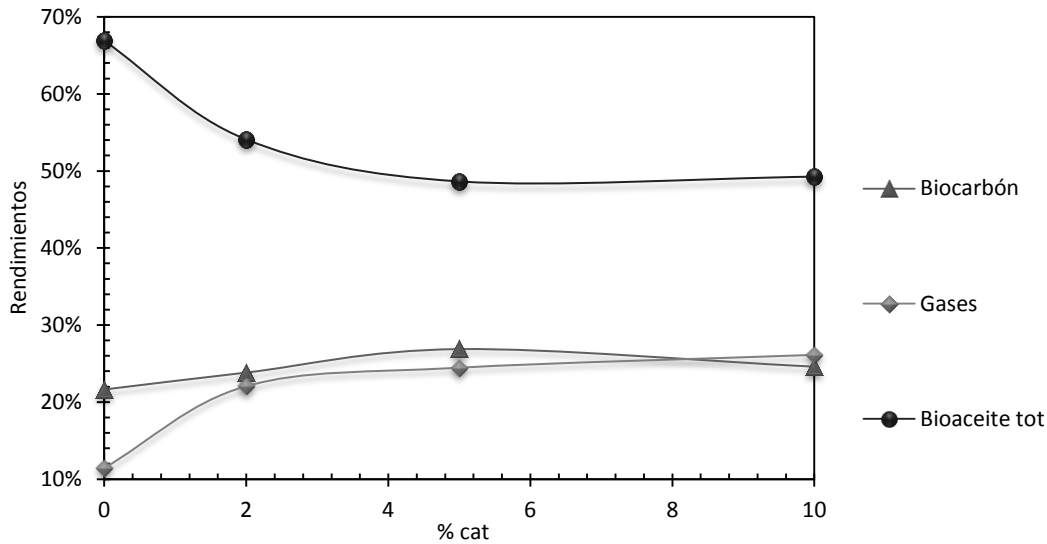


Figura 3-1. Distribución de productos obtenidos con las diferentes cantidades de catalizador

Con la adición del catalizador al proceso se favorecen las reacciones de craqueo de componentes, por lo que se favoreció la producción de productos gaseosos a mayores cantidades de catalizador utilizadas (Figura 3-1), mientras que la cantidad de bioaceite total se ve disminuida. El biocarbón permanece casi constante para las diferentes relaciones de catalizador utilizadas, no hay un cambio apreciable o una tendencia marcada como si la hay para los otros productos, su explicación radica en el hecho de que las condiciones fluidodinámicas del sistema se pueden considerar constantes para todos los experimentos por lo cual no se afecta el tiempo de residencia ni la separación de los residuos sólidos

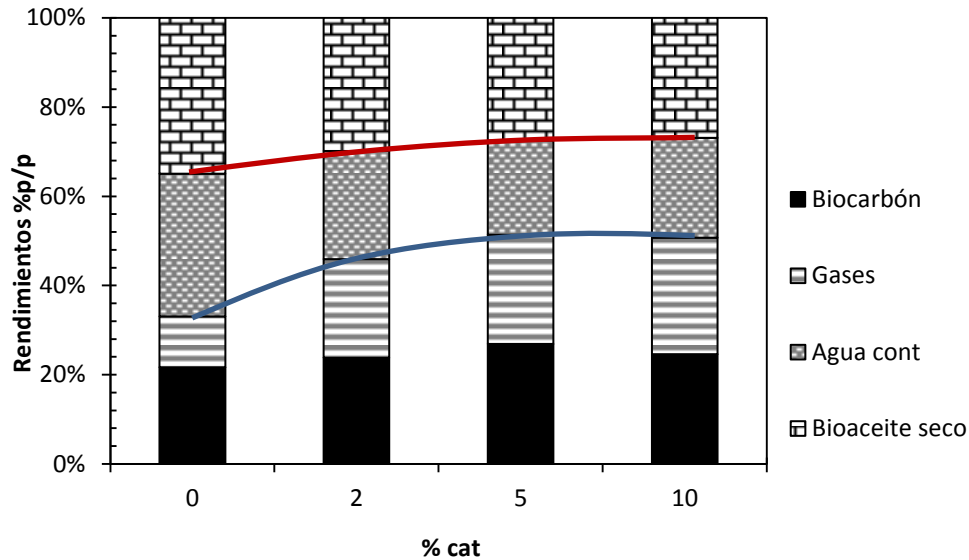


Figura 3-2. Distribución de productos teniendo en cuenta el agua contenida en el bioaceite

Con el análisis de la humedad en el bioaceite y la medición de la humedad a la salida del proceso fue posible cuantificar el agua presente en el proceso de pirólisis, la humedad contenida está totalizada como la humedad presente en el bioaceite y la humedad a la salida del condensador (Figura 3-2), es decir parte del bioaceite que no alcanzó a ser condensado sale del proceso en los gases, al igual que el bioaceite esta humedad presenta una disminución con la adición del catalizador

3.2. Análisis de productos sólidos y gaseosos

Otros productos minoritarios pero no menos importante del proceso de pirólisis rápida son los gases y sólidos, el producto sólido resultante fue caracterizado mediante el análisis elemental y el análisis próximo, realizados en los laboratorios de la Facultad de Minas, bajo protocolos ASTM. Los gases fueron analizados en línea durante el proceso para su seguimiento mediante el procedimiento descrito más atrás.

3.2.1. Análisis de gases de proceso

El análisis de los gases se realizó en línea durante el proceso, en general hay variación de los componentes y no se mantienen completamente constantes durante el tiempo que dura el experimento, sin embargo, durante la hora de experimentación, se diferencian 3 etapas durante la prueba, una etapa inicial en donde se inician las reacciones y en la que se presenta un aumento en la temperatura de los gases a la salida del reactor, en la segunda etapa esta temperatura es constante mientras la biomasa es alimentada de manera continua finalmente la tercera etapa en donde es evidente una disminución de la temperatura en los gases pirolíticos por el agotamiento de la materia prima. Se puede decir entonces que durante el proceso hay un periodo en donde se presenta un estado estacionario, los datos de los gases ilustrados en la Figura 3-3 son tomados durante esta etapa.

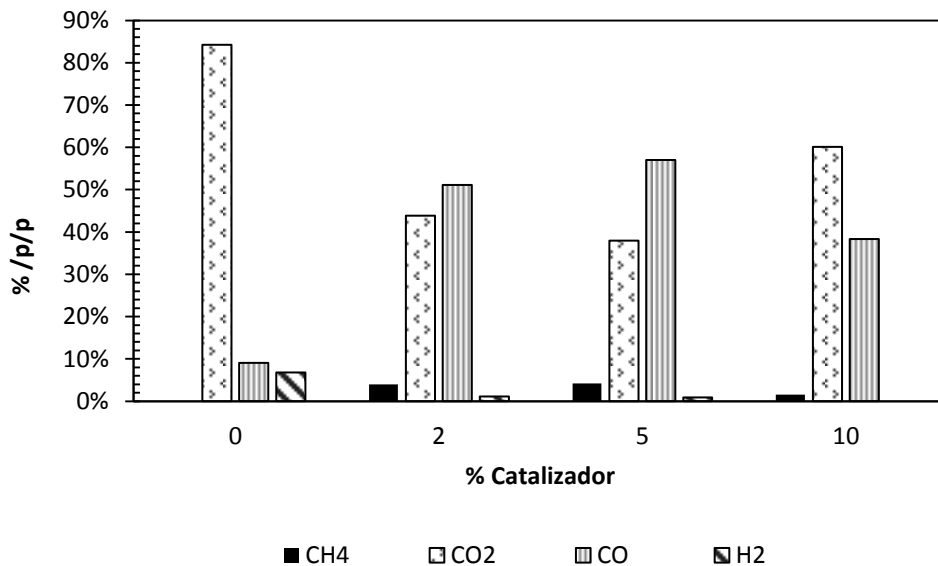


Figura 3-3. Composición promedio de los gases para cada concentración de catalizador durante el proceso (composiciones en base libre de N₂)

En la Figura 3-3 se evidencia un aumento del CO y del CO₂ lo que representa principalmente una liberación de O₂ con la adición del catalizador y supone la ocurrencia de reacciones de descarboxilación como la reacción (i), esto ocurre con una consecuente disminución del H₂ mientras que el metano permanece casi constante.

3.2.2. Biocarbón

La apariencia física del biocarbón son partículas sólidas finas de color negro se observó que el tamaño y densidad de partícula es inferior al de la biomasa original. Para determinar el grado de transformación de la biomasa, y las propiedades fisicoquímicas del biocarbón se realizaron pruebas de caracterización tales como análisis elemental (CHNOS), análisis próximo, y poder calorífico. El residuo carbonoso o biocarbón fue cuantificado mediante medición directa después del proceso y cuando el reactor ya se encuentra a temperatura ambiente. En general no se presentó variación apreciable en el rendimiento en parte debido a que las condiciones fluidodinámicas del proceso no se vieron afectadas por la presencia de catalizador.

- Análisis próximo

Se realizó el análisis próximo para los productos sólidos obtenidos del proceso de pirólisis, este se presenta en la Tabla 3-1. Se evidencia que no hay cambios significativos dependientes de la presencia y cantidad de catalizador durante el proceso, los valores correspondientes al material inorgánico corresponden por balance al que inicialmente se encontraba en la biomasa lo cual indica que el catalizador permaneció dentro del reactor sin ser arrastrado por los ductos de la tubería.

Tabla 3-1. Análisis próximo para el biocarbón obtenido en cada experimento en %p/p

% Cat	Humedad Relativa	Cenizas	Material Volátil	Carbono fijo	Azufre	PC [J/g]
Sin cat	2,93	22,73	24,96	24,595	0,135	13682
2	2,89	22,92	27,57	21,495	0,135	13205
5	2,76	21,56	29,71	23,390	0,1	14842
10	2,7	23,88	23,83	22,75	0,125	13963

El alto contenido de material mineral (inerte) hace las veces de diluyente del carbono analizado y afecta significativamente el valor del poder calorífico, el análisis próximo en base DAF indica que el contenido de carbono fijo es de 45% aproximadamente, estos resultados confirman que se presentó cierto grado de conversión durante el proceso de pirólisis. En la Tabla 3-2 se presentan los resultados en base DAF.

Tabla 3-2. Análisis próximo en DAF

	Material	
	Volátil	Carbono fijo
Sin cat	50,50%	49,78%
2%	56,49%	43,79%
5%	56,00%	44,19%
10%	51,46%	49,14%

- Análisis último

Después de obtener el análisis próximo se realiza el análisis último, esta caracterización química no presenta cambios apreciables por la adición del catalizador durante el proceso, estos resultados corresponden al análisis del biocarbón después del proceso de pirólisis (Ver Tabla 3-2).

%Cat	%C	%H	%N	%S	%O
Sin cat	70,87%	4,32%	1,17%	0,14%	23,51%
2	69,77%	4,29%	0,97%	0,14%	24,83%
5	64,48%	3,76%	0,75%	0,10%	30,91%
10	73,31%	4,25%	0,83%	0,13%	21,48%

Para la relación O/C y H/C obtenida del análisis del biocarbón de bagazo de caña, en el diagrama Van Krevelen (Figura 3-4) y según la norma ASTM D388-12 este se clasifica como un combustible de poder calorífico medio similar a un carbón bituminoso tipo C con alto contenido de volátiles, esto se puede comprobar con el dato del poder calorífico reportado en los análisis próximos (Tabla 3-1)

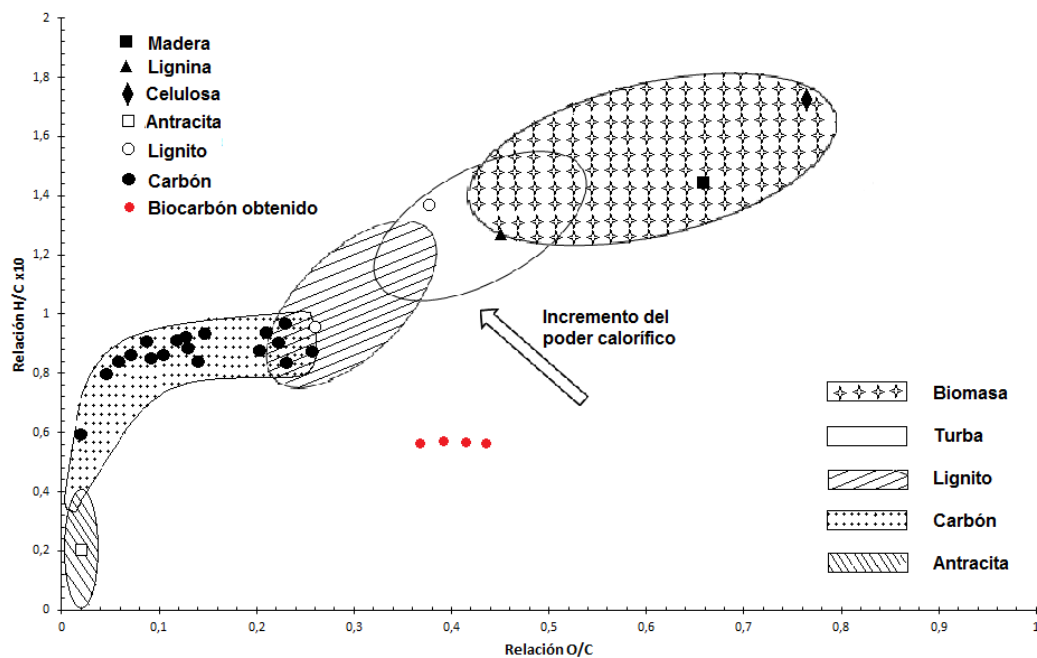


Figura 3-4. Diagrama Van Krevelen para combustibles sólidos y ubicación del biocarbón obtenido.

3.3. Caracterización del Bioaceite

Se evaluaron diferentes características del bioaceite con el objetivo de determinar la influencia de la concentración de catalizador utilizado durante el proceso de pirólisis rápida en lecho fluidizado. La calidad puede ser evaluada en términos de ciertas propiedades que hacen que el bioaceite se pueda clasificar como “mejor” dentro de estas características fisicoquímicas, densidad, pH y viscosidad, el contenido de humedad; desde el punto de vista químico la determinación de la composición química elemental es un importante parámetro, el principal elemento a evaluar es el contenido de oxígeno y la relación con el carbono y el hidrógeno para ser clasificado como combustible. La química del bioaceite es altamente compleja debido a que este es una mezcla de moléculas con estructuras y tamaños completamente diferentes entre sí, se realizó una caracterización química del bioaceite que diera cuenta del efecto del catalizador durante el proceso sobre diversos compuestos que fue posible detectar mediante GC/MS; estos análisis para evaluar la composición química son difíciles de llevar a cabo, para el caso del análisis elemental el bioaceite tiene una alta tendencia a evaporarse y para los análisis en GC/MS los compuestos muy polares y de alto peso molecular resultan poco volátiles, un esquema de fraccionamiento por solventes ha sido desarrollado y utilizado (Oasmaa & Kuoppala 2008) con el fin de dividir los componentes según su naturaleza polar y/o peso molecular y así analizarlos por separado.

3.3.1. Contenido de humedad

Esta propiedad fue analizada para el bioaceite fresco y envejecido mediante el método Karl-Fischer, sin embargo debido a las interferencias que se presentan con algunos grupos funcionales presentes en el bioaceite como los aldehídos, hace que el valor reportado sea mayor que la humedad real, los resultados se presentan para efectos

comparativos entre las mismas muestras y evidenciar el efecto del proceso de envejecimiento y del catalizador.

Tabla 3-4. Contenido de humedad del bioaceite fresco y envejecido mediante Karl-Fischer

% catalizador	Fresco	Envejecido
0	47,57%	49,24%
2	44,04%	48,55%
5	40,70%	44,77%
10	44,86%	50,05%

En la Tabla 3-4 los mayores valores corresponden al bioaceite sometido al proceso de envejecimiento esto se debe a las reacciones que favorecen la formación de agua, aproximadamente el contenido de humedad aumenta en 5% con el proceso de envejecimiento

3.3.2. Densidad, pH y viscosidad

Estas tres propiedades fisicoquímicas se encuentran directamente ligadas con el contenido de humedad del bioaceite, en la Tabla 3-5 se presenta densidad, pH y viscosidad dinámica para las muestras frescas y envejecidas, la disminución de la densidad en el caso del bioaceite sometido al proceso de envejecimiento se debe al aumento en el contenido de humedad, de esta manera tiende a acercarse más al valor de la densidad del agua.

Tabla 3-5. Propiedades fisicoquímicas del bioaceite

		% Catalizador			
		0	2	5	10
Fresco	pH	3,16	3,36	2,98	3,235
	Densidad (g/ml) @25°C	1,1455	1,1402	1,1504	1,1463
	Viscosidad (N m/s ²) @25°C	5,2081	5,0644	6,7375	5,9243
Envejecido	pH	3,215	3,35	3,08	3,225
	Densidad (g/ml) @25°C	1,1296	1,1273	1,1374	1,1398
	Viscosidad (N m/s ²) @25°C	4,479	4,864	7,306	6,189

Para el caso del pH, este aumenta a mayores cantidades de humedad, presenta un comportamiento similarmente contrario al de la densidad, mientras que la viscosidad tiene una tendencia a aumentar con la adición de mayores cantidades de catalizador, la viscosidad es un parámetro importante a la hora de tener en cuenta el transporte del bioaceite por tuberías, un aceite menos viscoso tienen un requerimiento energético menor para ser impulsado a través de ductos.

3.3.3. Análisis elemental

Se determinó experimentalmente el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno, del bioaceite bajo la norma ASTM D 5373-08, las condiciones fueron modificadas debido a la alta tendencia que presenta la muestra a evaporarse. El porcentaje de oxígeno se determinó por diferencia.

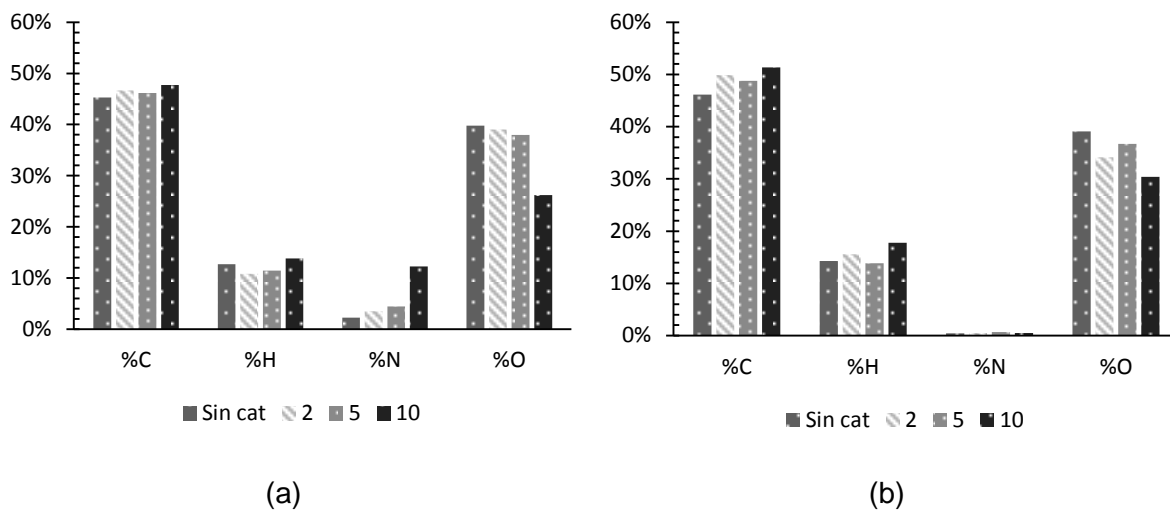


Figura 3-5. Resultados para el análisis elemental del bioaceite (a) Fresco y (b) Envejecido. (en base seca)

El objetivo principal de la adición de catalizador estaba dirigido a disminuir el contenido neto de oxígeno en el bioaceite en las figuras. En las figuras 3-5 (a) y (b) se presentan los resultados del análisis elemental realizados al bioaceite para las diferentes condiciones de participación del catalizador tanto para el bioaceite fresco (a) como para las muestras envejecidas (b). Se observa en ambos bioaceites una disminución neta del 10% en el contenido de oxígeno con la mayor cantidad de catalizador utilizado (10% p/p). Los componentes que específicamente se favorecieron durante la adición del catalizador son analizados en numerales posteriores. La disminución en la presencia de oxígeno es coherente con el aumento del CO_2 en los gases con mayor proporción del catalizador, parte de este oxígeno salió como resultado de las reacciones de craqueo.

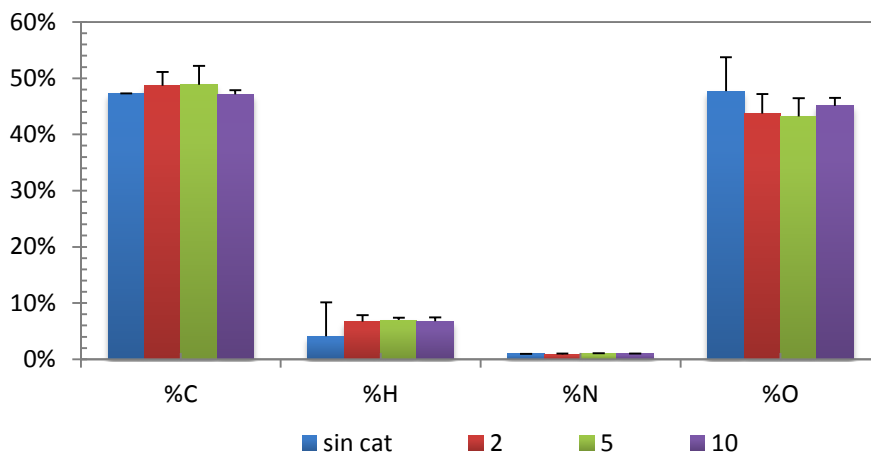


Figura 3-6. Análisis elemental de la fase generada durante el envejecimiento

Durante el proceso de envejecimiento se presentan reacciones aumentando el contenido de humedad en el bioaceite, cuando el contenido de humedad aumenta se genera una separación de fases (Oasmaa & Peacocke 2001), en donde compuestos de mayor peso molecular se forman en reacciones de repolimerización y se precipitan hacia el fondo por diferencia de densidad. Se evidencia también una leve disminución en el contenido de oxígeno de esta fase emergente para el bioaceite producido con adición de catalizador (Figura 3-6).

3.3.4. Esquema de fraccionamiento mediante solventes

Como parte de la caracterización del bioaceite se realizó el protocolo de extracción para establecer químicamente cuales son los compuestos mayoritarios en el líquido producido, el objetivo es dividir el líquido inicial en dos fases, insolubles y solubles en agua, la fracción insoluble está compuesta principalmente por lignina, sustancias neutras y sólidos (Oasmaa & Peacocke 2010). En la fracción soluble en diclorometano se encuentran principalmente compuestos de baja polaridad y de mayor peso molecular, la

fracción acuosa está compuesta principalmente por azúcares y finalmente la fracción soluble en éter contiene los compuestos con mayor polaridad: ácidos, cetonas, aldehídos y fenoles

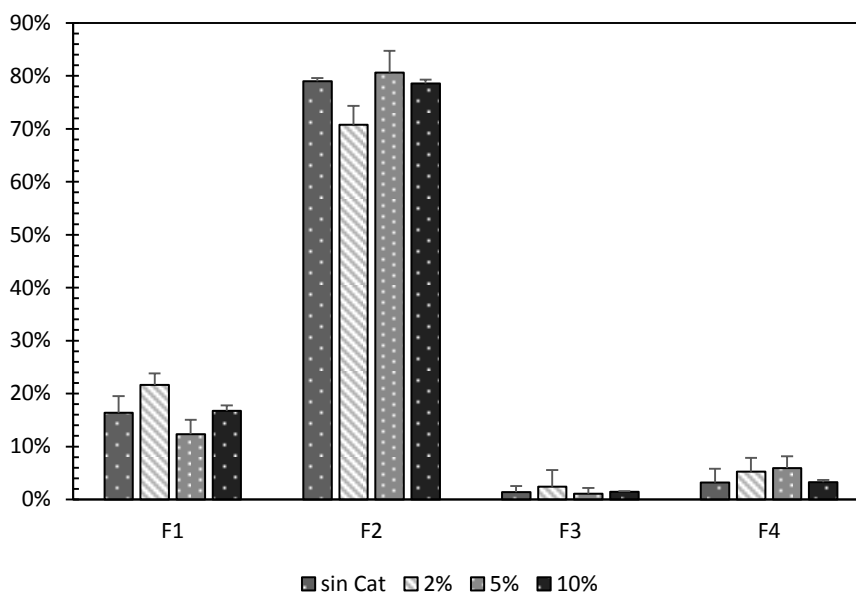


Figura 3-7. Distribución de cada fracción del protocolo de fraccionamiento para el bioaceite fresco según cantidad de catalizador utilizado durante el proceso de pirólisis

En el bioaceite envejecido se identificó la aparición de una nueva fase (F5), esta fase tiene la apariencia de una “brea” y una consistencia chiclosa, no es soluble con ninguno de los solventes empleados en el protocolo. Esta fracción incluye productos de reacción de alto peso molecular principalmente derivados de la lignina pirolítica (Oasmaa & Peacocke 2001), a pesar de no ser soluble se presenta en los resultados de manera independiente (Figura 3-8) para visualizar si hay dependencia respecto al cambio en las condiciones con el catalizador en la formación de esta nueva fase.

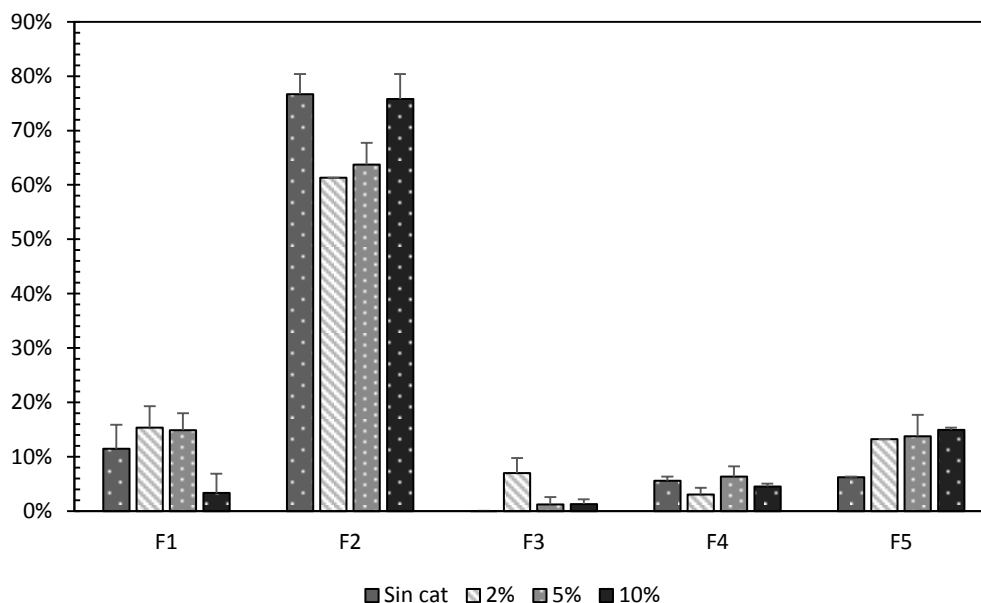


Figura 3-8. Distribución de cada fracción del protocolo de fraccionamiento para el bioaceite envejecido según cantidad de catalizador utilizado durante el proceso de pirólisis

No es sencillo establecer una dependencia para la distribución del bioaceite en el fraccionamiento, en general se puede establecer que el bioaceite producido en todos los experimentos tiene características similares entre si y comparado con la literatura (Yin et al. 2013), la fracción principal corresponde a azúcares producto de la descomposición térmica de la celulosa y la hemicelulosa lo que da lugar a estructuras monoméricas de menor peso molecular que las originales de las que proviene.

3.3.5. Material insoluble

Durante el protocolo de extracción se obtuvo material insoluble tal y como lo describe la Figura 2-4, en cada extracción fueron identificados sólidos con unas características aparentemente diferentes y no se encontró relación con la presencia de catalizador en el

proceso, las características de este sólido tienen una forma aleatoria y depende de la muestra desde la cual se tome el bioaceite, aunque es agitado con el fin de homogenizar la muestra, los 3 g de bioaceite con los cuales se realiza cada extracción contienen este tipo de material insoluble.

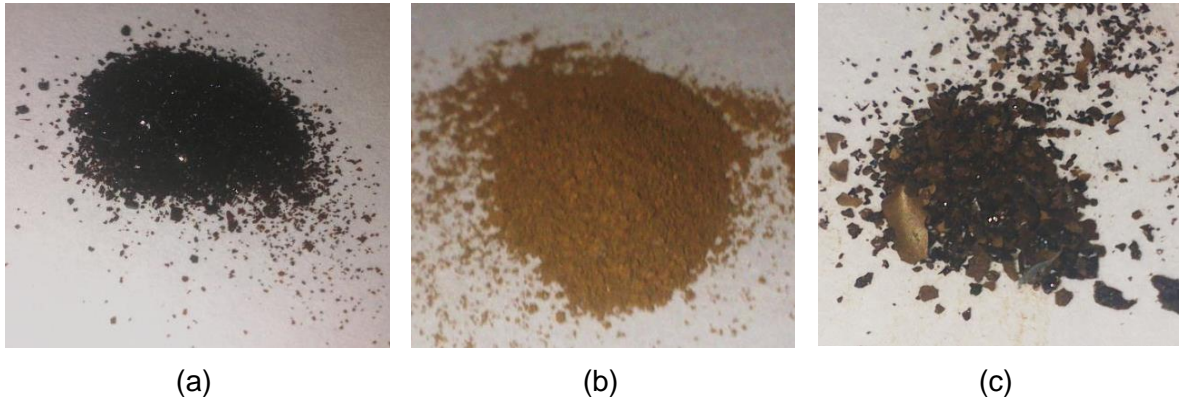


Figura 3-9. Fracción de insolubles obtenidos del protocolo de fraccionamiento

En la Figura 3-9 se aprecian las diferencias entre este material insoluble, para (a) la descripción corresponde a unos cristales brillantes de color oscuro, en (b) es un polvo más claro y fino y finalmente en (c) se encuentra una mezcla entre ambos tipos de sólidos. Se encuentra similitud con los insolubles encontrados en la literatura (Reumerman 2013) en la que ambos tipos de sólidos son considerados lignina pirolítica (Figura 3-10). La participación de estos productos en el bioaceite es de aproximadamente 5%.



Figura 3-10. Lignina pirolítica (Reumerman 2013)

Las muestras que tienen una apariencia de polvo amarillo, indican la presencia de biomasa sin reaccionar o lignina que es el componente más difícil de descomponer mientras que los sólidos granulares podrían ser resultado de reagrupación de algunos componentes del bioaceite que dan lugar a compuestos de mayor peso molecular y que finalmente se precipitan como sólidos, siendo así su origen tiene una naturaleza diferente al de la lignina. Las diferencias entre esta fase y la que aparece durante el proceso de envejecimiento son aun complejas de entender.

- Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM utiliza un haz de electrones para formar imágenes, contando con una gran profundidad de campo para generar imágenes de alta resolución, y así observar características especiales sobre la morfología de una muestra. Debido a las diferencias presentadas entre estos insolubles, se realizó SEM a la fracción 4 del protocolo de fraccionamiento en busca de diferencias estructurales y composicionales para estos sólidos (Figura 3-9).

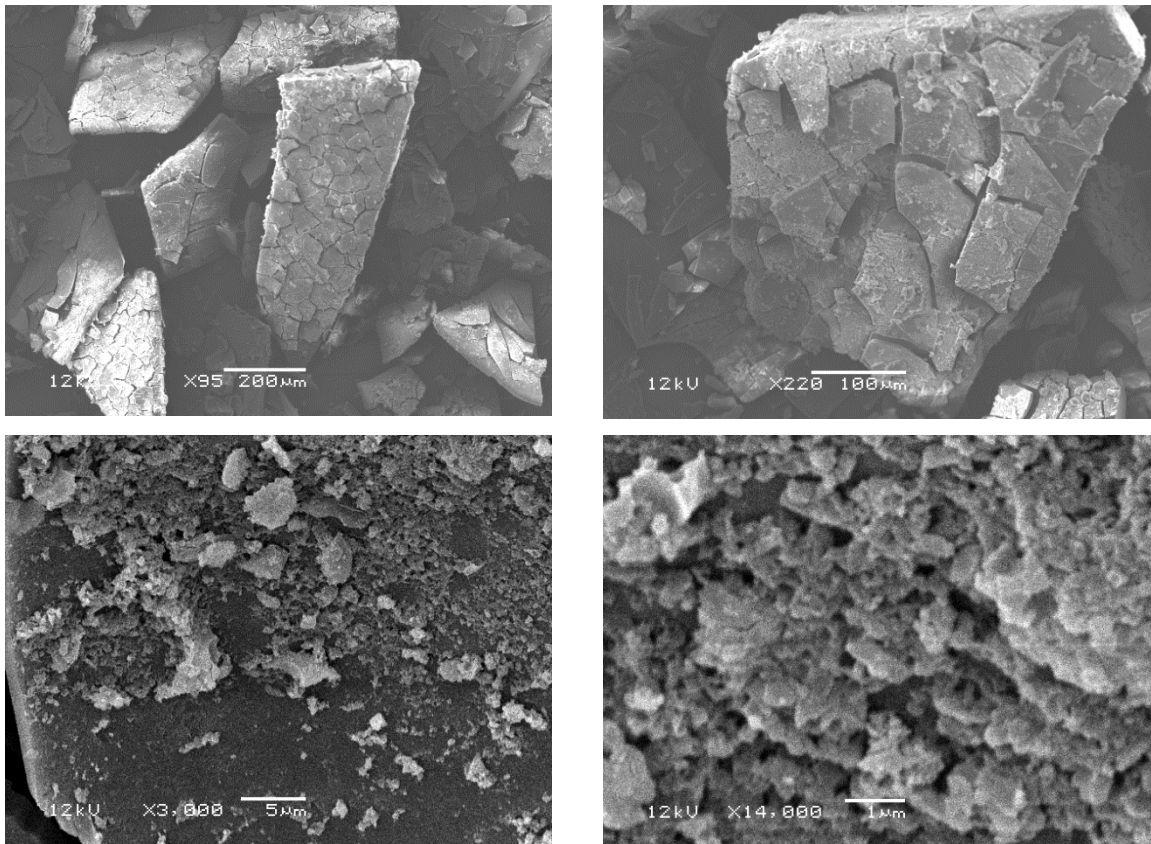


Figura 3-11. Imágenes SEM para la muestra de la Figura 3-9(a)

En el SEM fue posible observar la superficie y conocer parte de la estructura porosa generada durante el proceso de pirólisis, durante el proceso se forma una estructura claramente porosa como resultado de la salida de material volátil.

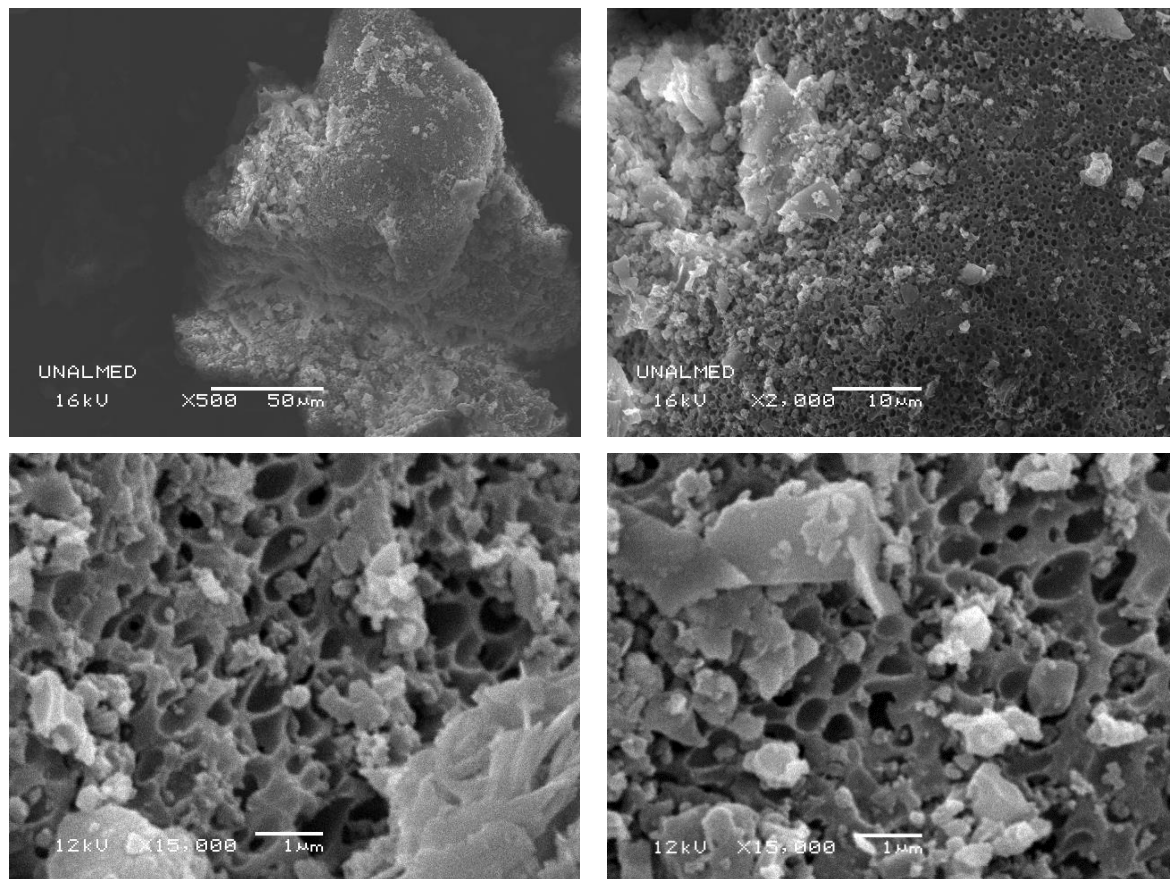


Figura 3-12. Imágenes SEM para la muestra de la Figura 3-9 (b)

Producto del protocolo de extracción se tienen los insolubles a lo que se denomina lignina pirolítica, estos sólidos fueron observados en el SEM y se realizó microanálisis para determinar la composición y descartar que fueran partículas de catalizador o del lecho de fluidización que pudieran haber sido arrastradas desde el reactor hasta la zona de condensación, principalmente se encontraron dos tipos de sólidos diferentes

- Microanálisis

Es posible hacer microanálisis para determinar la composición de las muestras mediante algunos detectores incluidos en el microscopio electrónico de barrido. A partir de las aparentes diferencias encontradas entre estas muestras y para confirmar que no se

tratará de partículas que pudieron ser arrastradas desde el lecho de fluidización (CaO y/o SiO), se realizó el microanálisis en el SEM.

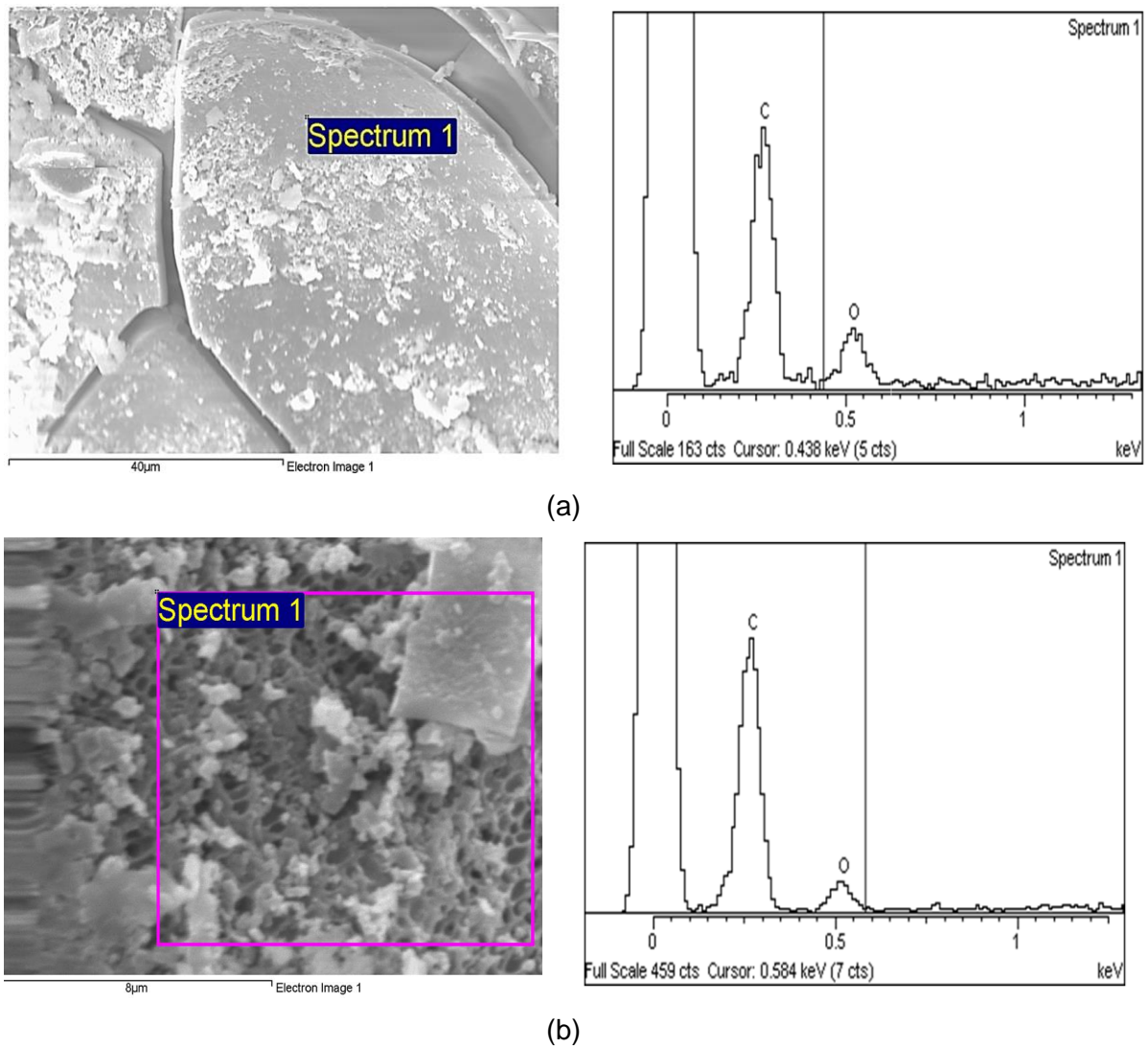


Figura 3-13. Microanálisis para las muestras de la Figura 3-9.

La parte (a) de la Figura 3-13 corresponde a la parte (a) de la Figura 3-9, se realizó el microanálisis para estos granos obteniendo 81,82 de C y 18,18% de O y se descartó la presencia de otros elementos, al igual que para la parte (b) que corresponde también a la parte (b) de la Figura 3-9, para esta muestra se encontró un porcentaje de carbono de 83,86 y de oxígeno de 16,14%, esta composición elemental obtenida desde el

microanálisis en el microscopio electrónico evidencia unas muestras con composición similar a pesar de las diferencias físicas observadas.

- **Análisis elemental**

A continuación (Figura 3-14) se presenta el análisis elemental para la Fracción 4 del protocolo de fraccionamiento, no se presentan cambios apreciables a pesar de las diferencias aparentes que tienen las muestras, así como lo indica el microanálisis realizado con el microscopio electrónico, la composición elemental de esta fase tampoco se ve afectada por la presencia de catalizador durante el proceso.

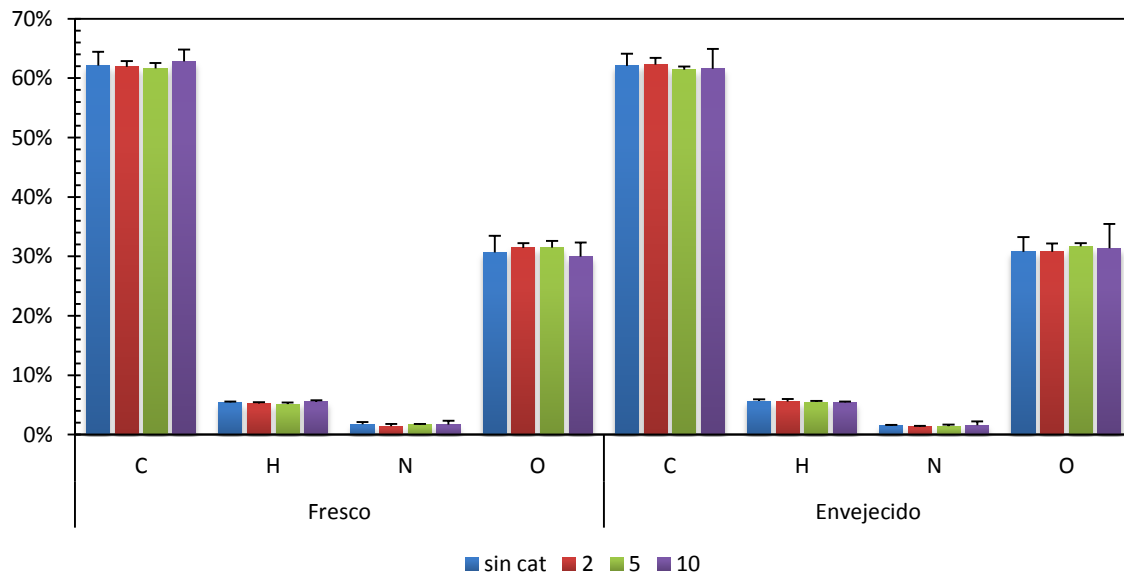


Figura 3-14. Análisis elemental de la fracción de insolubles

En la Figura 3-6 se presenta el análisis elemental realizado a la fase generada durante el proceso de envejecimiento forzado que se le aplicó al bioaceite, su contenido de C es menor al de la fase 4, esta fase se encuentra rodeada por una película húmeda de bioaceite, la cual es difícil de separar completamente. A pesar de las diferencias físicas

entre las muestras, su caracterización química da cuenta de una alta similitud entre estas en su contenido elemental, se trata entonces de sólidos químicamente iguales.

Se presentan diferencias entre las fases 4 y 5 principalmente en el contenido de C y O, sus características son diferentes ya que la fase 4 es un sólido mientras que la fase 5 puede ser descrita como un fluido de viscosidad muy alta, la característica que tienen ambas fases en común es el carácter insoluble con los solventes utilizados en el protocolo de extracción.

3.3.6. GC-MS

A las fracciones obtenidas en el protocolo de extracción se les realizó espectroscopia de masas acoplada con cromatografía de gases para determinar compuestos presentes en estas de manera cualitativa e indagar un poco acerca del efecto que tuvo el catalizador en los compuestos identificados, los métodos y columnas utilizados se presentaron en la Tabla 2-5 y la Tabla 2-6.

- **Fracción 1**

Esta fracción es el resultado de la parte soluble en dietileter que fue separada desde la mezcla inicial con agua, en esta fracción se encuentran principalmente los compuestos con mayor polaridad y de menor peso molecular, entre estos: fenoles, píranos, ácidos carboxílicos, cetonas, representa entre 8 y 10% del bioaceite y es más volátil que el resto de las fracciones obtenidas.

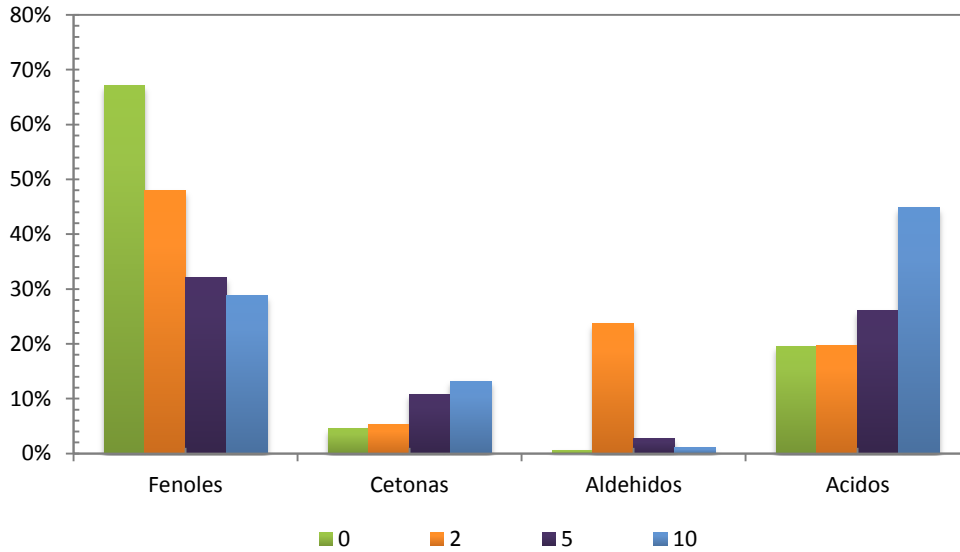


Figura 3-15. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 1 para el bioaceite fresco

La cantidad de fenoles más polares y livianos se ve disminuida en presencia de catalizador durante el proceso, la disminución de estos compuestos da cuenta de una pérdida de carácter polar debido a la pérdida de oxígeno (Figura 3-15), mientras compuestos como las cetonas, aldehídos y otros no presentan una dependencia directa, la oxidación de alcoholes hacia cetonas y ácidos se ve favorecida.

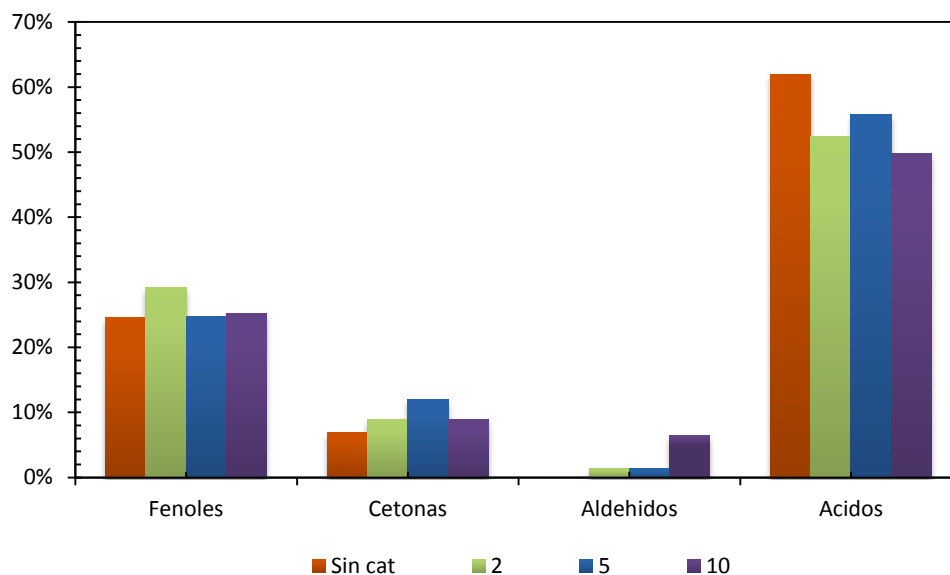


Figura 3-16. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 1 para el bioaceite envejecido.

Para la misma fracción analizada en el caso del bioaceite envejecido hay una mayor importancia de las reacciones que tienen lugar durante el almacenamiento del bioaceite, a pesar de que se identificaron los mismos compuestos, es evidente que se favorecen las reacciones de oxidación en los alcoholes y fenoles dando lugar a la formación de cetonas y ácidos así como el efecto del catalizador durante el proceso de pirólisis..

- Fracción 3

Esta fracción es completamente insoluble con agua pero soluble en diclorometano, y se encuentran compuestos principalmente de menor polaridad y con un peso molecular mayor, tan solo representa 3% del bioaceite. Esta fracción se analizó bajo el método mostrado en la Tabla 2-5, aunque se trata de una fracción minoritaria como se aprecia en la Figura 3-7 y en la Figura 3-8 igualmente representa una porción de los compuestos presentes en el bioaceite.

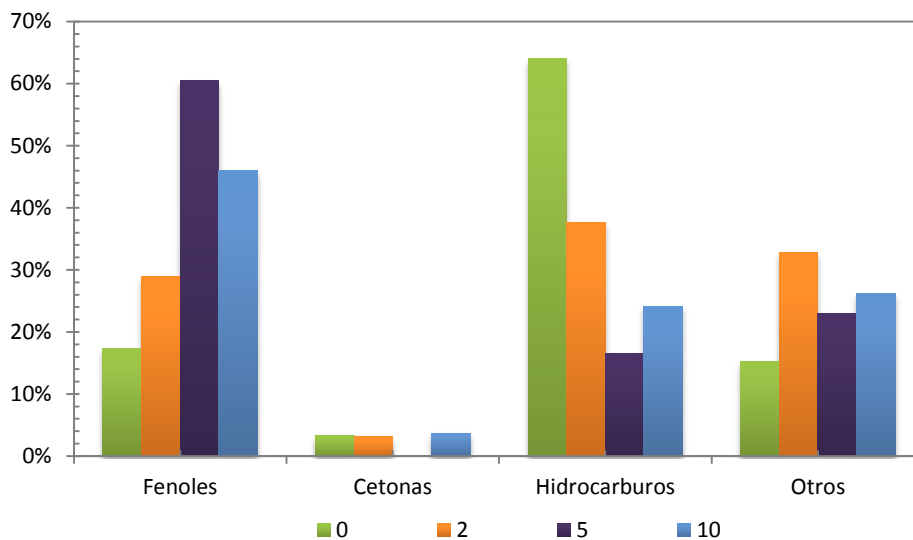


Figura 3-17. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 3 para el bioaceite fresco.

En la Figura 3-17 se presentan las variaciones encontradas para la fracción 3 que contiene principalmente compuestos menos polares y con mayor peso molecular, se evidencia una disminución de los hidrocarburos de largas cadenas lo que da cuenta del fraccionamiento de compuestos durante el proceso de pirólisis con adición de catalizador, las cetonas y otros compuestos permanecen prácticamente constantes y finalmente la cantidad de fenoles aumenta, la naturaleza de estos indica que fenoles con menor cantidad de grupos OH se ven favorecidos a mayores cantidades de catalizador.

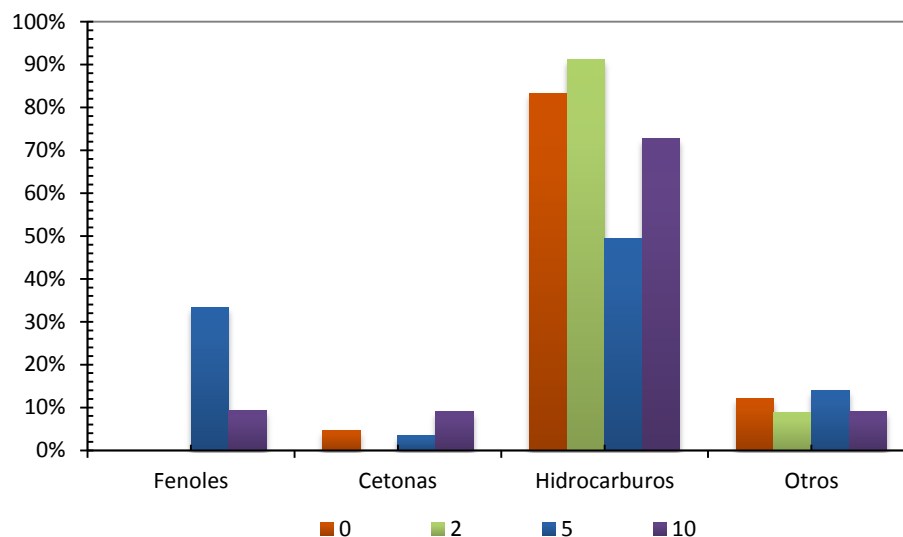


Figura 3-18. Efecto del catalizador en la distribución de los principales compuestos de la fracción 3 para el bioaceite envejecido

En general se detectaron pocos compuestos en la fracción 3 para todas las muestras, esta fracción es la minoritaria, en todas las muestras envejecidas se nota una composición más constante de los componentes en el bioaceite y por lo tanto un efecto menos marcado del catalizador durante el proceso en comparación con el bioaceite fresco. Hay un favorecimiento de la formación de hidrocarburos durante el envejecimiento de las muestras, producto del desprendimiento de grupos OH para la formación de agua.

**Tabla 3-6. Total de compuestos identificados en las fracciones
Compuestos encontrados mediante GC/MS**

Fenoles

2,5-Dimethoxybenzyl alcohol
 2-Methoxy-4-vinylphenol
 Eugenol
 Phenol
 Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-
 Phenol, 2,3,5-trimethyl-
 Phenol, 2,4-dimethyl-
 Phenol, 2,5-dimethyl-
 Phenol, 2,6-dimethoxy-
 Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
 Phenol, 2-ethyl-

Compuestos encontrados mediante GC/MS

Phenol, 2-ethyl-5-methyl-
Phenol, 2-methoxy-
Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
Phenol, 2-methyl-
Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-
Phenol, 3-(1,1-dimethylethyl)-4-methoxy-
Phenol, 3-(1-methylethyl)-
Phenol, 3,4-dimethoxy-
Phenol, 3-ethoxy-
Phenol, 3-methyl-
Phenol, 4-(1-methylethyl)-
Phenol, 4-(2-propenyl)-
Phenol, 4-ethyl-
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
Phenylethyl Alcohol
Thymol

Alcoholes

1,2-Ethanediol, diacetate
1,3-Pentanediol, 2-methyl-
12-Methyl-E,E-2,13-octadecadien-1-ol
1-Heptacosanol
1-Propanol
2-Propen-1-ol
Ethanol, 2-butoxy-
Ethanol, 2-methoxy-, acetate
Ethanol, 2-propoxy-
Methyl Alcohol
n-Tetracosanol-1

Ácidos

Acetic acid
Benzoic acid, 2,5-dimethyl-
Butanoic acid
Crotonic acid
Hexanoic acid
n-Hexadecanoic acid
Propanoic acid

Cetonas

Compuestos encontrados mediante GC/MS

1,2-Cyclopentanedione
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
2(5H)-Furanone, 3-methyl-
2,3-Butanedione
2-Butanone
2-Cyclopenten-1-one
2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl-
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
2-Propanone, 1-hydroxy-
2-Propanone, 1-methoxy-
3',5'-Dimethoxyacetophenone
Cyclohexanone
Ethanone, 1-(2-furanyl)-
Ethanone, 1-(3-hydroxyphenyl)-
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
Hydroquinone

Aldehidos

2-Butenal
2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyde
Furfural
Vanillin

Hidrocarburos

1-Pentadecene
Benzene
Benzene, 1,3-dimethyl-
Butane, 2,3-dimethyl-
Butane, 2-methyl-
Cyclohexene
Dodecane
Dodecane, 2,6,10-trimethyl-
Eicosane
Ethylbenzene
Heneicosane
Heptane
Hexane

Compuestos encontrados mediante GC/MS

Hexane, 3-methyl-
Nonane, 3-methyl-5-propyl-
o-Xylene
Pentadecane
Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
Pentane, 3-methyl-
Tetracosane
Tetradecane

Esteres

Oxalic acid, butyl 2-isopropylphenyl ester
Oxalic acid, 2-isopropylphenyl octyl ester
Hexanedioic acid, mono(2-ethylhexyl)ester
Hexadecanoic acid, methyl ester
Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester
Carbamic acid, phenyl ester
Acetic acid, methyl ester
Acetic acid, butyl ester
Acetic acid, 2-methylpropyl ester

Furanos

Benzofuran, 2,3-dihydro-
2-Furanmethanol

Los compuestos que principalmente se detectaron fueron los fenoles, ambas fases (1 y 3) presentan gran cantidad de este tipo de compuestos, para efectos cualitativos el bioaceite representa una compleja mezcla de muchos compuestos y se convierte en una fuente para diversos productos que pueden ser extraídos de este.

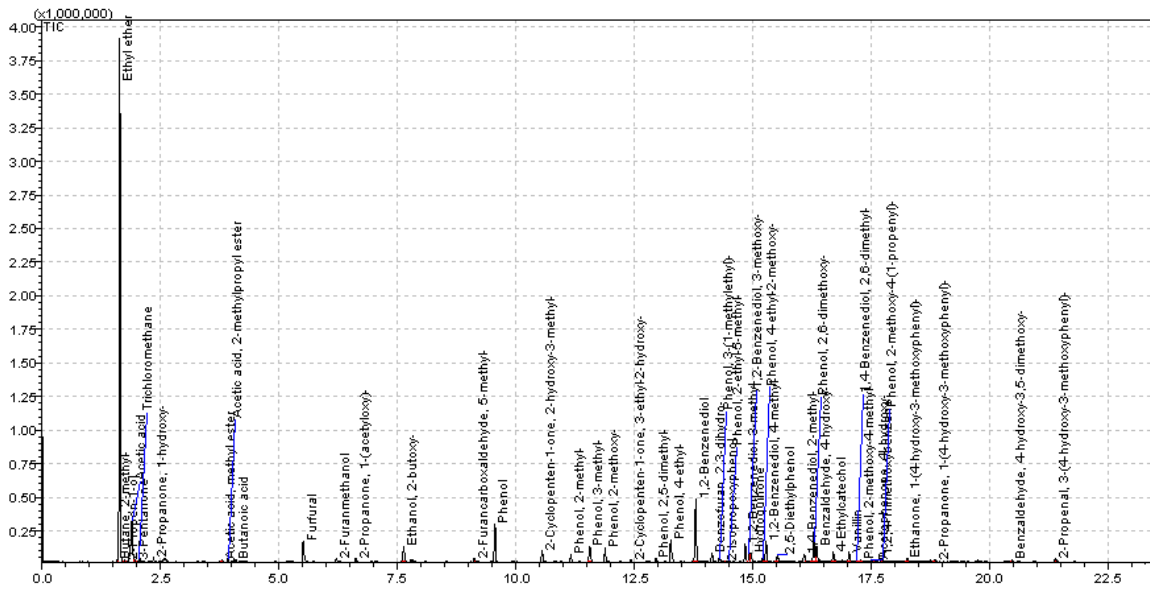


Figura 3-19. Espectro general de compuestos en GC/MS

A partir de esos análisis no es correcto establecer composiciones globales del bioaceite y debe ser examinado con precaución, sin embargo, el análisis de cada fracción por separado da cuenta de la variación de ciertos compuestos dentro del bioaceite y el efecto del catalizador en estos. En general, el bioaceite envejecido alcanza características muy similares en las que finalmente la presencia del catalizador durante el proceso no tiene un efecto significativo, prima más las reacciones que dieron lugar durante el almacenamiento del bioaceite.

Conclusiones y recomendaciones

Se llevaron a cabo experimentos de pirólisis rápida de bagazo de caña en un reactor con operación en lecho fluidizado a razón de 3 kg/h, con diferentes cantidades de catalizador respecto a la biomasa sin catalizador, 2, 5 y 10% en relación másica con la biomasa, cada experimento tuvo una duración aproximada de una hora, el modelo de contacto elegido permitió que las condiciones fluidodinámicas del proceso no se vieran afectadas y apreciar así el efecto neto de la presencia del catalizador.

La adición de CaO como catalizador favorece la distribución de los productos gaseosos de la pirólisis rápida promoviendo las reacciones de craqueo y disminuyendo la cantidad total de bioaceite. El contenido de humedad en el bioaceite presenta un mínimo cuando el proceso se realiza con 5% de CaO, en términos de calidad se logró obtener un bioaceite con un contenido de oxígeno de 14% menos con respecto al bioaceite producido en ausencia del catalizador. Si bien el contenido neto de oxígeno disminuye se castiga el rendimiento total del bioaceite, por lo que es necesario valorar los beneficios que se tienen para un proceso posterior de mejora al bioaceite

El bioaceite producido fue caracterizado, se puede decir que está compuesto principalmente por azúcares producto de la descomposición térmica de la celulosa y la hemicelulosa, otros compuestos encontrados coinciden con los reportados con anterioridad como fenoles, ácidos, aldehídos, cetonas e hidrocarburos. Para el proceso de envejecimiento realizado, las reacciones de repolimerización favorecen la generación de agua por lo que el bioaceite envejecido presenta un mayor contenido comparado con el bioaceite fresco, un mayor contenido de humedad da lugar a la separación de fases. Este envejecimiento puede ser favorable para la calidad del bioaceite al eliminarse el oxígeno en forma de agua

La cantidad de productos sólidos permaneció constante para todos los experimentos, lo que implica que las condiciones fluidodinámicas del proceso fueron las mismas, por lo tanto se tuvo control en el tiempo de residencia en el reactor y como consecuencia, se comprobó que las reacciones implicadas en el proceso tuvieron lugar en la fase gas y no en el interior de las partículas.

Sigue siendo un reto en la actualidad tanto la producción como el procesamiento del bioaceite hacia productos de mayor valor agregado, la determinación exacta de su composición es clave para determinar su procesamiento posterior. Las opciones de trabajos futuros son amplias y abarcan desde la producción con o sin catalizadores hasta el procesamiento final y disposición dada la estabilidad del producto obtenido.

A. Anexo: Ficha técnica del catalizador

B. Anexo: Ficha técnica de la arena sílice

C. Anexo: Balances de materia y por componentes

Bibliografía

- Akhtar, J. & Saidina Amin, N., 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), pp.5101–5109.
- Atadana, F.W., Barone, J.R. & Aning, A.O., 2010. *Catalytic pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin model compounds*. Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Atutxa, A. et al., 2005. Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 19(3), pp.765–774. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/ef040070h> [Accessed June 5, 2014].
- Basu, P., 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis* Elsevier, ed.
- Beaumont, O. & Schwob, Y., 1984. Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(1080), pp.637–641.
- Bridgwater, A.V., 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), pp.3–22.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, pp.68–94. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411000638> [Accessed May 3, 2014].
- Bridgwater, A.V., Meier, D. & Radlein, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), pp.1479–1493.
- Bulushev, D. a. & Ross, J.R.H., 2011. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171(1), pp.1–13.
- Capart, R., Khezami, L. & Burnham, A.K., 2004. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta*, 417(1), pp.79–89. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603104000656> [Accessed October 21, 2013].

- Carlson, T.R., Vispute, T.P. & Huber, G.W., 2008. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *ChemSusChem*, 1(5), pp.397–400.
- Comisión Europea, 2007. Decisión de la Comisión, de 18 de julio de 2007 , por la que se establecen directrices para el seguimiento y la notificación de las emisiones de gases de efecto invernadero de conformidad con la Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.
- Diblasi, C., 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), pp.47–90.
- Diebold, J.P., 1994. A unified, global model for the pyrolysis of cellulose. *Biomass and Bioenergy*, 7(1-6), pp.75–85.
- Eom, I.-Y. et al., 2011. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource technology*, 102(3), pp.3437–44. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21074420> [Accessed March 30, 2013].
- French, R. & Czernik, S., 2010. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, 91(1), pp.25–32.
- Garcia-Perez, M. et al., 2007. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy*, 31(4), pp.222–242.
- Garcia-Perez, M. et al., 2010. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, 91(3), pp.296–305.
- Goldberg, N.M. et al., 2012. Fast Pyrolysis Catalytic Cracking Pipe for Producing Bio-oils. , p.16.
- Hoekstra, E., 1984. *Fast pyrolysis of biomass. An experimental study on mechanisms influencing yield and composition of the products*,
- Kalgo, A.S., 2011. *The development and optimisation of a fast pyrolysis process for bio-oil production*. Aston University. Available at: http://eprints.aston.ac.uk/15808/1/Kalgo,_Abba_Sani_2011.pdf [Accessed November 1, 2013].
- Kim, S. & Eom, Y., 2006. Estimation of kinetic triplet of cellulose pyrolysis reaction from isothermal kinetic results. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(3), pp.409–414.
- Lin, Y. et al., 2010. Deoxygenation of Bio-oil during Pyrolysis of Biomass in the Presence of CaO in a Fluidized-Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 24(10), pp.5686–5695.

- Lu, Q. et al., 2010. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study. *Energies*, 3(11), pp.1805–1820.
- Mateus Fontecha, Lady, 2011. Evaluación de los pretratamientos con ácido sulfúrico diluido y AFEX en la biomasa lignocelulósica del tipo pasto gigante “Pennisetum Sp.” Available at: <http://www.bdigital.unal.edu.co/4237/1/LadyMateusFontecha.2011.pdf> [Accessed May 16, 2014].
- Mayer, Z. a., Apfelbacher, A. & Hornung, A., 2012. Effect of sample preparation on the thermal degradation of metal-added biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, pp.170–176.
- Melero, J.A., Iglesias, J. & Garcia, A., 2012. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. *Energy & Environmental Science*, 5(6), p.7393.
- Mohan, D., Pittman,, C.U. & Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), pp.848–889.
- Montoya, J.I. et al., 2013. *Pirólisis rápida de biomasa*, Universidad Nacional de Colombia.
- Mullen, C.A. et al., 2011. Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed. *Energy & Fuels*, 25(11), p.111108073922008.
- Oasmaa, A. et al., 1997. *Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids. Application of standart fuel oil analyses* Technical ., VTT Publications.
- Oasmaa, A. & Kuoppala, E., 2008. Solvent Fractionation Method with Brix for Rapid Characterization of Wood Fast Pyrolysis Liquids. *Energy & Fuels*, 22(6), pp.4245–4248. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/ef800407d> [Accessed May 13, 2014].
- Oasmaa, A. & Meier, D., 2005. Norms and standards for fast pyrolysis liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), pp.323–334. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237005000732> [Accessed May 13, 2014].
- Oasmaa, A. & Peacocke, C., 2001. A Guide to Physical Property Characterization of Biomass-derived Fast Pyrolysis Liquids.
- Oasmaa, A. & Peacocke, C., 2010. *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide*,
- Reumerman, P., 2013. BTG's technologie voor pyrolyse van biomassa. In *Uitnodiging symposium: Dag van de Biomassa uit natuur en landschap*. Dronten: BioBased

- Economy. Available at: <http://www.biobasedeconomy.nl/agenda/dag-van-de-biomassa-uit-natuur-en-landschap/>.
- Sipilä, K. et al., 1998. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 14(2), pp.103–113.
- Sluiter, A. et al., 2011. *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*,
- Van der Steenhoven, G. et al., 2011. *Refining fast pyrolysis of biomass*. University of Twente.
- Teng, H., Lin, H.-C. & Ho, J.-A., 1997. Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(9), pp.3974–3977.
- Várhegyi, G., 2007. Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1–2), pp.278–288.
- Várhegyi, G. et al., 1997. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42(1), pp.73–87.
- Vyazovkin, S. & Wight, C.A., 1999. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340–341(0), pp.53–68.
- Wang, D. et al., 2010. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), pp.171–177. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237010001087> [Accessed March 6, 2014].
- Van de Weerdhof, M.W., 2010. *Modelling the pyrolysis process of biomass particles*. Eindhoven University of Technology.
- De Wild, P., 2010. *Biomass pyrolysis for chemicals*.
- Williams, P.T. & Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25(6), pp.493–513.
- Yin, R. et al., 2013. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, 112, pp.96–104. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113004006> [Accessed May 20, 2014].

Zhang, H. et al., 2009. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed with Fresh and Spent Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Catalysts. *Energy & Fuels*, 23(12), pp.6199–6206.

Zheng, A. et al., 2013. Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource technology*, 128, pp.370–7.