

POTENCIALES APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS PRODUCTOS PROVENIENTES DE LA PIRÓLISIS DE LA LIGNINA Y DE SUS PRINCIPALES COMPONENTES ALQUIL- ALCOXIFENOLES

BACHELOR THESIS

Director (UNIGE): Guido Busca

Tutora (UPV): María Consuelo Jiménez

Autor: Álvaro San Segundo Clemente

GÉNOVA 2024

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi tutor de la Universidad de Génova, Guido Busca, toda la atención e interés que me ha ofrecido en todo el proceso de elaboración de este Trabajo de Fin de Grado. Sus indicaciones a lo largo de la elaboración del trabajo me han facilitado la realización del mismo enormemente. Además, agradecer también a mi tutora de la Universitat Politècnica de València, María Consuelo Jiménez, por aceptar mi petición de realizar el Trabajo de Fin de Grado con ella.

También me gustaría agradecer al equipo docente del Grado de Ingeniería Química por brindarme una formación de calidad y formarme como futuro ingeniero.

Por último quiero agradecer a toda mi familia el esfuerzo invertido en mi educación, especialmente a mi padre y a mi madre, que han estado en todo momento apoyándome a lo largo de todo este camino. Sin olvidarme de mis compañeros Miguel, Josep, Nico y Rubén que han estado en todas esas tardes y eternas noches de estudio.

En resumen, agradecer a todos la ayuda ofrecida a lo largo de todos estos años, que ha sido de gran utilidad para mí.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN	5
3. OBJETIVOS	7
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
4.1 LIGNINA.....	7
4.2 ESTRUCTURA DE LA LIGNINA	7
4.3 VARIACIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE LIGNINA	8
4.4 MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y TIPOS DE LIGNINA	9
4.4.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINAS CON AZUFRE:.....	10
4.4.1.1 PROCESO KRAFT	10
4.4.1.2 PROCESO SULFITO	12
4.4.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINAS LIBRES DE AZUFRE:.....	14
4.4.2.1 MÉTODO ORGANOSOLV	14
4.4.2.2 PROCESO HIDRÓLISIS.....	14
4.4.3 OTROS	15
5. PIRÓLISIS: CONCEPTOS GENERALES.....	16
5.1 PIRÓLISIS DE LIGNINA.....	17
5.2 TIPOS DE PIRÓLISIS DE LIGNINA	19
5.2.1 PIRÓLISIS LENTA DE LA LIGNINA	19
5.2.2 PIRÓLISIS RÁPIDA DE LA LIGNINA.....	20
5.2.3 PIRÓLISIS FLASH DE LA LIGNINA.....	22
6. PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA.....	23
6.1 BIO-OIL	23
6.1.1 COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL	23
6.1.1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL	24
6.1.1.2 DIFERENCIAS ENTRE PIRÓLISIS DE LIGNINA Y PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN LA COMPOSICIÓN DE BIO-OIL	28
6.1.2 PRINCIPALES PROCESOS INDUSTRIALES A PARTIR DE BIO-OIL.....	30
6.1.2.1 PROCESOS INDUSTRIALES BASADOS EN EL BIO-OIL EN EL SECTOR DEL TRANSPORTE.....	30
6.1.2.2 OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOACEITES MEJORADOS	35
6.1.2.3 USO DE LOS COMPONENTES ALQUIL-ALCOXIFENOLES DEL BIO-ACEITE	37
6.1.2.3.1 REDUCCIÓN DE GASES SO _x / NO _x MEDIANTE BIO-ACEITE.....	38
6.1.2.3.2 USO PARA FERTILIZANTES NITROGENADOS.....	39

6.1.2.3.3	USO DEL BIOACEITE COMO CONSERVANTE DE MADERA.....	40
6.1.2.3.4	USOS DE LAS DIFERENTES FRACCIONES DEL BIOACEITE.....	41
6.1.2.4	USO DEL BIOACEITE COMO FUENTE DE ENERGÍA	43
6.1.2.4.1	GENERACIÓN DE CALOR Y ELECTRICIDAD A PARTIR DE BIOACEITE	43
6.2	SYNGAS	45
6.2.1	COMPOSICIÓN DEL SYNGAS	46
6.2.1.1	EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICIÓN DEL SYNGAS	46
6.2.2	PRINCIPALES PROCESOS INDUSTRIALES A PARTIR DEL SYNGAS	49
6.2.2.1	PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA CALORÍFICA Y ELÉCTRICA A PARTIR DEL SYNGAS.....	50
6.2.2.2	PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES	52
6.2.2.3	PROCESO DE OBTENCIÓN DE H ₂ A PARTIR DE SYNGAS.....	58
6.3	BIOCHAR.....	60
6.3.1	COMPOSICIÓN DEL BIOCHAR.....	60
6.3.1.1	EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICIÓN DEL BIOCHAR...	61
6.3.2	ESQUEMA FUNCIONAMIENTO PLANTA DE BIOCARBÓN ⁷⁸	62
6.3.3	PRINCIPALES USOS A PARTIR DEL BIOCHAR.	64
7.	ODS	66
8.	REFERENCIAS.....	67

IMÁGENES

Figura 1 Principales componentes y estructura de la lignocelulosa ¹¹	6
Figura 2 Principales monómeros fenilpropanoides de la lignina ⁸	8
Figura 3 Residuos de ligninas de gramíneas ⁸	8
Figura 4 Residuos de madera ⁶⁷	9
Figura 5 Procesos de extracción de lignina ¹⁰	16
Figura 6 Pyrolysis setup ⁵	16
Figura 7 Esquema básico de un equipo de pirólisis ⁷⁸	17
Figura 8 Aplicaciones de los productos de pirólisis rápida ¹⁶	21
Figura 9 Esquema general de planta de pirólisis rápida ¹⁴	21
Figura 10 Efecto sobre la distribución del producto de diferentes condiciones de pirólisis ¹²	22
Figura 11 Pyrolysis oil from Woodchips ⁶⁷	23
Figura 12 Composición de los bioaceites y propiedades ⁶⁷	24
Figura 13 Análisis IR de la fracción líquida de la lignina a 350°C,450°C y 550°C ⁵	25
Figura 14 GC-MS chromatogram of the CHCl ₃ -diluted bio-oil produced at 550 °C ⁵	27
Figura 15 GC-MS chromatogram of the CHCl ₃ -diluted bio-oil produced at 550 °C ⁵	27
Figura 16 Structures of the most abundant compounds in liquid pyrolysis products ⁵	28
Figura 17 Fast pyrolysis and uses of the products ⁵¹	30
Figura 18 Procesos químicos para mejorar el bioaceite ³⁰	32
Figura 19 Etapas de la transesterificación con metanol ⁴⁶	35
Figura 20 Obtención de bioetanol a partir de la biomasa ⁴⁷	36
Figura 21 Proceso de obtención del syngas ⁶⁸	46
Figura 22 Composición del gas de síntesis ⁶⁷	46
Figura 23 Análisis IR de la fracción gaseosa de la lignina a 350°C,450°C y 550°C ⁵	47
Figura 24 Análisis GC-MS de la evolución de los compuestos sulfurados durante la reacción trás 45 min (1), 90 min (2), 135 min (3) y 180 min (4) ⁵	49
Figura 25 Utilización del syngas para diferentes aplicaciones ⁷⁰	50
Figura 26 Procesos para la obtención de biocombustibles a partir de syngas ⁷⁷	52
Figura 27 Proceso de formación de metanol a partir de syngas	54
Figura 28 Producción de etanol a partir de catálisis química ⁷²	55
Figura 29 Producción de etanol mediante fermentación ⁷³	56
Figura 30 Proceso de tratamiento del syngas para obtener H ₂	59
Figura 31 SEM-EDX analysis of fresh lignin and reaction residues at different temperatures ⁵ 61	
Figura 32 FT-IR analysis of biochar at 350, 450 and 550°C ⁵	62
Figura 33 Esquema planta de producción de biocarbón ⁷⁸	63
Figura 34 Objetivos de Desarrollo Sostenible	66

1. RESUMEN

Español

La sobreexplotación en las últimas décadas de recursos no renovables como combustibles fósiles han provocado efectos negativos que deben ser solucionados tan pronto como sea posible. Por este motivo, la búsqueda de alternativas renovables ha sido de principal interés en los últimos años y gran cantidad de recursos han sido utilizados en la búsqueda de nuevos procesos industriales con un menor impacto ambiental y con el objetivo de conseguir un desarrollo sostenible a largo plazo.

Uno de los principales procesos utilizados y con mayor proyección a futuro se basa en la pirólisis de la lignina. La lignina es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica junto con la celulosa y la hemicelulosa procedente de la madera y que constituyen la pared celular de las plantas, además, es de gran interés industrial debido a la gran cantidad de componentes alquil-alcoxifenoles que contiene con una gran cantidad de usos diferentes.

Para separar la lignina se utilizan diferentes métodos de extracción entre los cuales encontramos métodos de extracción para obtener lignina con azufre (Proceso kraft, Proceso sulfito) y métodos de extracción para obtener lignina sin azufre (Método organosolv, Proceso hidrólisis).

Una vez obtenida la lignina se realiza la técnica conocida como pirólisis basada en la descomposición térmica en ausencia de oxígeno, con temperaturas comprendidas entre 400° y 1000°C, obteniendo una fracción gaseosa, líquida y sólida aprovechables (La fracción líquida es conocida como bio-aceite, la gaseosa como syngas y la sólida como biochar). Según las condiciones de operación utilizadas en la pirólisis variando temperatura, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento distinguimos entre pirólisis lenta, rápida y flash en las que en cada una debido a las diferentes condiciones prioriza la formación de una de las fracciones.

La fracción líquida es la fracción que contiene mayor cantidad de compuestos orgánicos de interés para la industria química y puede utilizarse para numerosos procesos industriales de gran importancia como fabricación de biocombustibles de 2da generación mediante una mejora previa del bio-aceite usando procesos físicos (Hot

vapor filtrations, Solvent addition) o procesos químicos (Esterificación, Craqueo catalítico, Hidrodesoxigenación, Gasificación a syngas) con el objetivo de disminuir la elevada cantidad de oxígeno presente en el bio-aceite y aumentar su poder calorífico. También puede usarse gracias a la gran cantidad de componentes orgánicos para la industria química o para la generación de calor y electricidad.

En cuanto a la fracción gas, es una fracción mucho más sencilla de tratar para procesos de generación de calor y electricidad en comparación de la fracción líquida debido a su contenido de oxígeno mucho menor. En resumen, a pesar de ser utilizado principalmente para la generación de energía, también puede usarse para la obtención de biocombustibles mediante procesos de Fischer–Tropsch y para la obtención de hidrógeno mediante proceso de Water Gas Shift.

La fracción sólida es la de menor interés, sin embargo, puede ser utilizado en el sector agrícola, para la mejora de alimentación animal y para el secuestro de carbono.

Resumidamente, la elevada demanda energética hace que esta alternativa sea un complejo desafío para poder satisfacer a la población actual que sigue aumentando considerablemente. No obstante, se espera que en un futuro sí pueda satisfacerse la demanda y cada vez ir reemplazando los procesos basados en fuentes de energía no renovables por procesos que sí son renovables.

Italiano

La sovrasfruttamento nelle ultime decadi di risorse non rinnovabili come i combustibili fossili ha provocato effetti negativi che devono essere risolti il prima possibile. Per questo motivo, la ricerca di alternative rinnovabili è stata di principale interesse negli ultimi anni e una grande quantità di risorse è stata utilizzata nella ricerca di nuovi processi industriali con un minore impatto ambientale e con l'obiettivo di conseguire uno sviluppo sostenibile a lungo termine.

Uno dei principali processi utilizzati e con maggiore proiezione futura si basa sulla pirolisi della lignina. La lignina è uno dei principali componenti della biomassa lignocellulosica insieme alla cellulosa e all'emicellulosa provenienti dal legno e che costituiscono la parete cellulare delle piante. Inoltre, è di grande interesse industriale a causa della grande quantità di componenti alchil-alcofifenoli che contiene, con una grande quantità di usi diversi.

Per separare la lignina si utilizzano diversi metodi di estrazione tra cui troviamo metodi di estrazione per ottenere lignina con zolfo (Processo kraft, Processo solfito) e metodi di estrazione per ottenere lignina senza zolfo (Metodo organosolv, Processo idrolisi).

Una volta ottenuta la lignina, si realizza la tecnica conosciuta come pirolisi basata sulla decomposizione termica in assenza di ossigeno, con temperature comprese tra 400° e 1000°C, ottenendo una frazione gassosa, liquida e solida sfruttabili (La frazione liquida è conosciuta come bio-olio, la gassosa come syngas e la solida come biochar). A seconda delle condizioni operative utilizzate nella pirolisi, variando temperatura, tempo di residenza e velocità di riscaldamento, distinguiamo tra pirolisi lenta, rapida e flash nelle quali, a seconda delle diverse condizioni, si dà priorità alla formazione di una delle frazioni.

La frazione liquida è quella che contiene la maggior quantità di composti organici di interesse per l'industria chimica e può essere utilizzata per numerosi processi industriali di grande importanza come la fabbricazione di biocarburanti di seconda generazione mediante un miglioramento preventivo del bio-olio usando processi fisici (Filtrazioni a caldo di vapore, Aggiunta di solventi) o processi chimici (Esterificazione, Cracking catalitico, Idrodeossigenazione, Gassificazione a syngas) con l'obiettivo di ridurre l'elevata quantità di ossigeno presente nel bio-olio e aumentarne il potere calorifico. Può

anche essere utilizzata, grazie alla grande quantità di componenti organici, per l'industria chimica o per la generazione di calore ed elettricità.

Per quanto riguarda la frazione gassosa, è una frazione molto più semplice da trattare per i processi di generazione di calore ed elettricità rispetto alla frazione liquida, a causa del suo contenuto di ossigeno molto inferiore. In sintesi, nonostante venga utilizzato principalmente per la generazione di energia, può anche essere usato per l'ottenimento di biocarburanti mediante processi di Fischer-Tropsch e per l'ottenimento di idrogeno mediante processo di Water Gas Shift.

La frazione solida è la di minore interesse, tuttavia può essere utilizzata nel settore agricolo, per il miglioramento dell'alimentazione animale e per il sequestro del carbonio.

In sintesi, l'elevata domanda energetica rende questa alternativa una sfida complessa per poter soddisfare la popolazione attuale che continua a crescere considerevolmente. Tuttavia, si spera che in futuro si possa soddisfare la domanda e che sempre più processi basati su fonti di energia non rinnovabili vengano sostituiti da processi che sono invece rinnovabili.

2. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el aumento de concienciación sobre el impacto ambiental y la limitación de recursos no renovables han derivado en el incremento de interés del desarrollo de tecnologías sostenibles y renovables. Por eso, la búsqueda de nuevos métodos y procesos industriales ha sido y está siendo de vital importancia para mantener un mundo sostenible a largo plazo.

Además, el incremento de la población mundial y de la demanda energética concluye en la obligación de buscar alternativas renovables válidas para la producción de energía e intermediarios químicos. Las biomasas han sido estudiadas como principal fuente de hidrocarburos, sin embargo, la elevada demanda energética hace que esta alternativa sea un complejo desafío para poder satisfacer a la población actual, que sigue aumentando considerablemente¹.

En base a esta necesidad, han surgido nuevas metodologías aplicables de igual o mayor eficacia. Más concretamente, la pirólisis de la lignina como proceso de valorización de residuos lignocelulósicos y la obtención de productos químicos y energéticos de valor agregado.

La lignina es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica junto con la celulosa y la hemicelulosa², todas estas forman parte de la madera y constituyen la pared celular de las plantas.

La lignina tiene un gran potencial desde el punto de vista industrial, sin embargo, su estructura compleja basada en un polímero de alcohol p-cumarílico, alcohol sinapílico y alcohol coniferílico así como su recalcitrancia química en comparación con la celulosa y la hemicelulosa ha derivado en una menor utilización de la lignina. Por otra parte, su abundancia y su potencial como fuente de carbono renovable y productos químicos de interés industrial la convierten en un recurso estratégico para la bioeconomía y la transición hacia una economía más sostenible.

Se pueden emplear diversos métodos para separar la lignina de los otros componentes de la madera. Sin embargo, la composición química y la estructura de la lignina obtenida pueden variar considerablemente según los productos químicos utilizados y las condiciones del proceso. Entre los tipos de lignina más comunes se encuentra la lignina de tipo Kraft, la cual es ampliamente producida en la industria.

La lignina de tipo Kraft se obtiene a partir de procesos de papel y pulpa que emplean una solución de soda y sulfuro de sodio para el aislamiento de la lignina, un proceso conocido como Proceso Kraft^{1,3,4}. Esta técnica es especialmente efectiva para separar la lignina de otros componentes de la madera, resultando en una lignina que contiene un porcentaje significativo de azufre, típicamente en el rango del 2 al 4%⁵. Esta mayor presencia de azufre en la lignina Kraft es una característica distintiva en comparación con otras técnicas de aislamiento de lignina.

La lignina Kraft, debido a su proceso de obtención específico, tiene propiedades químicas y estructurales únicas que la hacen adecuada para ciertas aplicaciones industriales. Su contenido de azufre puede influir en sus propiedades físicas y químicas, lo que la hace valiosa en diversas industrias, como la producción de adhesivos, productos químicos y biocombustibles. Sin embargo, es importante tener en cuenta las implicaciones ambientales del contenido de azufre en la lignina Kraft y considerar estrategias para su gestión y tratamiento adecuado.

La pirólisis se trata de un proceso de descomposición química de compuestos orgánicos en ausencia de oxígeno con el objetivo de romper las largas cadenas de hidrocarburos en cadenas más pequeñas.

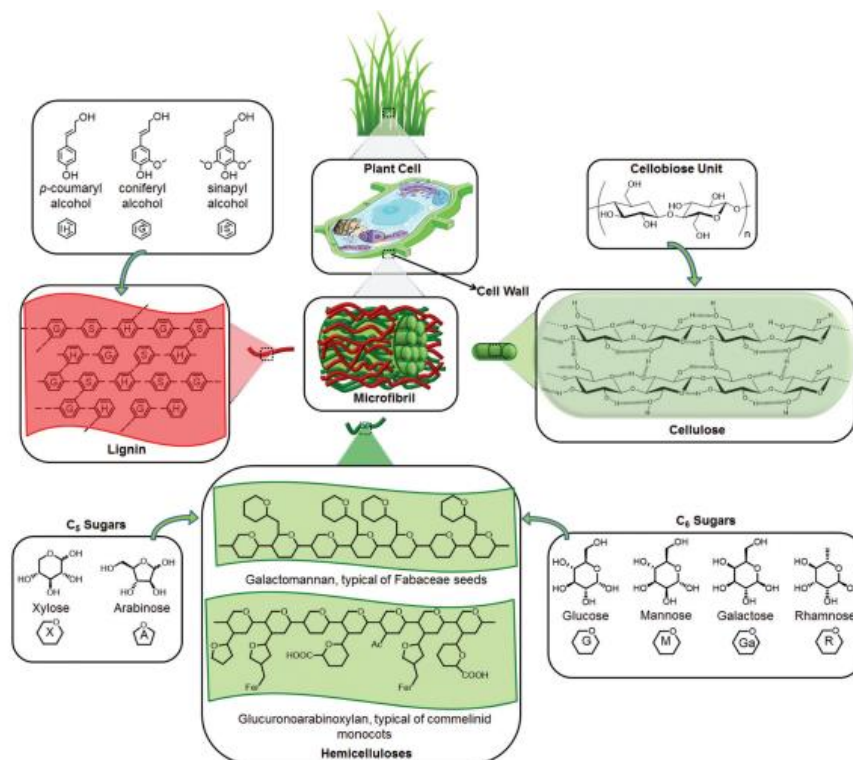


Figura 1 Principales componentes y estructura de la lignocelulosa¹¹

3. OBJETIVOS

En este trabajo de fin de grado, se abordará la pirólisis de lignina desde una perspectiva multidisciplinaria, explorando sus fundamentos teóricos, los procesos involucrados, las tecnologías y catalizadores utilizados, así como sus aplicaciones actuales y perspectivas futuras. Se analizará también la importancia de la pirólisis de lignina en el contexto actual de búsqueda de alternativas renovables y sostenibles para la producción de energía y productos químicos, destacando su papel en la bioeconomía y la mitigación de impactos ambientales.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 LIGNINA

La lignina es un heteropolímero que forma parte de la pared celular del tejido vascular de las plantas⁶ especialmente en tejidos leñosos como la madera y algunas partes de las plantas herbáceas. La lignina provee rigidez y resistencia a las células vegetales contribuyendo a la estructura de soporte de la planta, además posee resistencia a la tensión y presión hídrica⁷.

4.2 ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. Se trata de un subproducto importante en la producción de pulpa y papel, lo cual provoca que en su caracterización pueden aparecer grupos funcionales distintos a los nativos. Sus principales grupos funcionales son los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metóxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos.

Según el concepto ampliamente aceptado, la lignina puede definirse como un material polifenólico amorfo que surge de una polimerización deshidrogenativa mediada por enzimas de tres monómeros de fenilpropanoides, alcoholes coniferílicos (1), sinapílicos (2) y p-cumarílicos (3). Concretamente, las ligninas de gramíneas contienen también residuos de ácido p-cumárico (4) y ácido felúrico (5) unidos al núcleo de lignina a través de enlaces éster⁸.

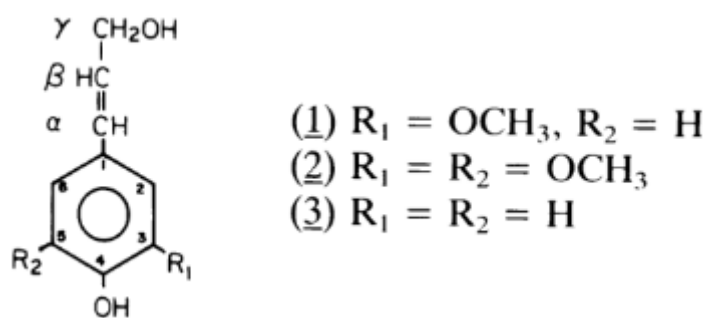


Figura 2 Principales monómeros fenilpropanoides de la lignina⁸

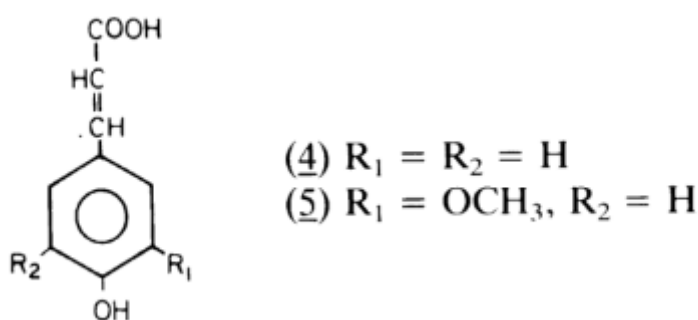


Figura 3 Residuos de ligninas de gramíneas⁸

Existen pequeñas diferencias entre la lignina de abeto y haya. La primera contiene unidades de guayacilpropano, siendo su monómero básico el alcohol coniferílico. La segunda contiene, además de unidades de guayacilpropano, unidades de siringilpropano en proporciones que varían desde 4:1 hasta 2:1, siendo los alcoholes coniferílico y sinapílico los monómeros básicos.

Con estas estructuras se define el modelo básico de diferentes tipos de lignina basándose en la fórmula C₉, 6 carbonos correspondientes al anillo aromático y 3 carbonos correspondientes a las cadenas alifáticas. Estas unidades están ligadas con varios enlaces tipo éter (α -O-4, β -O-4, 4-O-5) y carbono-carbono.

4.3 VARIACIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE LIGNINA

Según el tipo de madera encontramos diferentes porcentajes de composición de lignina la madera. Distinguimos entre maderas blandas, maderas normales, maderas duras de zonas templadas y maderas duras tropicales.

La primera ronda el 24-33%, la segunda y la tercera entre el 19-28% y las maderas duras tropicales rondan el 26-35%. Sin embargo, en la madera comprimida el contenido medio de lignina llega al 35-40%, pero la madera tensada, la madera reactiva de las angiospermas, contiene sólo un 15-20% de lignina⁸.



Figura 4 Residuos de madera⁶⁷

4.4 MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y TIPOS DE LIGNINA

La separación de la lignina tiene diferentes métodos de extracción tanto mecánicos como químicos. Pueden dividirse en dos métodos generales, el primero se basa en la liberación de celulosa y hemicelulosa mediante solubilización, dejando así la lignina como residuo insoluble.

Por otro lado, la otra forma de extracción se basa en la disolución de la lignina, dejando así como residuos insolubles las celulosa y hemicelulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida.

A su vez, distinguimos entre 2 tipos de métodos principales, procesos que utilizan azufre (Proceso Kraft y proceso sulfito) de los que están libres de azufre (Proceso organosolv y proceso soda).

4.4.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINAS CON AZUFRE:

4.4.1.1 PROCESO KRAFT

A pesar de ser uno de los métodos para la fabricación de pulpa de celulosa más predominantes en el mercado con un 85% de la producción mundial, no lo es tanto para la separación de lignina en este momento. Esto se debe a que la cantidad de lignina recuperada por Kraft en comparación con la cantidad recuperada por sulfito es más bien pequeña.

PASO 1: PRETRATAMIENTO DE LA MADERA

Antes de iniciar el proceso Kraft, la madera se somete a un pretratamiento para eliminar impurezas y reducir su tamaño. Esto puede incluir operaciones como el desbaste, el descortezado y el astillado para obtener un material adecuado para la pulpa.

PASO 2: COCCIÓN CON NaOH Y Na₂S

En este proceso, la materia prima es sometida a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S) en un reactor o digestor donde se lleva a cabo la cocción química a unos 170°C. Durante la digestión tienen lugar varias reacciones entre las que están la ruptura de enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación. La despolimerización de lignina mediante el proceso kraft se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces α - y β -aril éter (C-O), primeramente en las unidades fenólicas y en una fase posterior sobre las unidades no fenólicas. Estas reacciones generan fragmentos con grupos fenólicos solubles en el medio alcalino predominante durante la digestión.

Concretamente, el hidróxido de sodio actúa como un agente alcalino que disuelve los componentes de la madera incluyendo la lignina, mientras que el sulfuro de sodio ayuda a reducir la degradación de la celulosa y a prevenir la formación de productos no deseados.

PASO 3: SEPARACIÓN DE LA LIGNINA

Durante la cocción, la lignina se separa de las fibras de celulosa y se disuelve en la solución alcalina-sulfuro. Lo cual es un paso imprescindible ya que la lignina es un

componente no deseado en la producción de pulpa de celulosa, por lo que su extracción es fundamental.

PASO 4: RECUPERACIÓN DE LA LIGNINA

Ya separada de la pulpa de celulosa, la solución que contiene la lignina se somete a procesos de recuperación para obtener la lignina como un subproducto del proceso Kraft. Esto puede implicar la separación física de la lignina de la solución y su posterior secado para su almacenamiento o uso posterior. Obteniendo así la conocida lignina tipo Kraft.

Las ligninas Kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza (dada su insolubilidad en agua es posible separarla de componentes tales como azúcares). Análisis recientes muestran que la fracción de lignina insoluble en ácido es del aproximadamente 90% y la soluble del 3%, y el contenido de azúcar menor del 2,3% por ciento (correspondiente a fracciones de carbohidratos de elevado peso molecular). El contenido en azufre de este tipo de lignina es del 1,5-3,0%, el cual corresponde a azufre inorgánico y azufre elemental.

PASO 5: PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS

Estos productos químicos (NaOH y Na₂S) pueden reutilizarse de varias formas en el proceso Kraft para minimizar los costos y reducir la generación de residuos. Aquí te explico cómo pueden reutilizarse:

Recuperación/Reciclaje del NaOH

- Después de la cocción de la madera, la solución resultante contiene hidróxido de sodio y lignina disuelta. Esta solución se somete a un proceso de recuperación donde se separa la lignina de la solución alcalina.
- Una vez separada la lignina, la solución de hidróxido de sodio se puede reciclar y reutilizar en el proceso Kraft. Para ello, se lleva a cabo una serie de pasos que incluyen la regeneración del NaOH a partir de sus sales y la neutralización de impurezas ácidas.

- El NaOH recuperado se puede reintroducir en el proceso para cocciones posteriores de la madera, lo que reduce la necesidad de adquirir nuevo NaOH y contribuye a la sostenibilidad del proceso.

Recuperación/Reciclaje del Na₂S:

- Al igual que con el NaOH, el Na₂S también se puede recuperar de la solución resultante de la cocción de la madera y de la separación de la lignina.
- La regeneración del Na₂S implica la reacción con productos como el azufre o el bisulfito de sodio para formar de nuevo Na₂S. Este proceso se lleva a cabo en una planta de recuperación química asociada al proceso Kraft.
- El Na₂S regenerado se reintroduce en el proceso para su reutilización, lo que contribuye a minimizar la generación de desechos químicos y a mantener un proceso más sostenible y económico.

Estos procesos de recuperación y reciclaje de NaOH y Na₂S forman parte de la gestión de productos químicos en una planta de producción de pulpa de celulosa mediante el proceso Kraft. La eficiencia en la recuperación y reutilización de estos productos químicos es clave para la optimización del proceso y la reducción del impacto ambiental.

4.4.1.2 PROCESO SULFITO

La lignina tipo sulfito se produce para el proceso tipo sulfito para la fabricación de pasta de celulosa e históricamente fue el tipo de lignina industrial más abundante disponible comercialmente. Sin embargo, la llegada del proceso Kraft provocó que, dado a sus numerosas ventajas como ser más versátil al producir pastas más sólidas y permitir una mejor recuperación de productos, la producción de pasta por sulfito se redujera de casi 20 millones de toneladas en el 1980 a unas 7 millones de toneladas en la actualidad.

PASO 1: PRETRATAMIENTO DE LA MADERA 1

Al igual que en otros procesos de producción de pulpa, la madera se somete a un pretratamiento para eliminar impurezas y reducir su tamaño antes de entrar al proceso sulfito.

PASO 2: COCCIÓN, SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE LA LIGNINA SULFITO

La madera se coloca a digestión a 140-170°C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, magnesio, amonio y calcio. El nivel de acidez de la solución varía según el tipo de sal utilizada, su capacidad de disolución y sus propiedades de disociación. Durante la etapa de digestión, se producen varios procesos químicos, como la ruptura de enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la separación de los enlaces C-O que unen las unidades de lignina, y la sulfonación de las cadenas alifáticas de la lignina. Aproximadamente entre un 4% y un 8% de azufre se incorpora a las moléculas de lignina durante este proceso, principalmente en forma de grupos sulfonato.

Este procedimiento no es específico en cuanto a la eliminación de lignina, el licor resultante contiene hemicelulosa por lo que para obtener un grado de pureza elevado de lignina debe ser sometido posteriormente a procesos de separación basado en la fermentación alcohólica de los azúcares con posterior destilación, precipitación, degradación química de los azúcares, etc).

Resumidamente, se utiliza una mezcla de bisulfito de calcio ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$) o bisulfito de magnesio ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) en una solución acuosa. Estos sulfitos actúan como agentes reductores y ácidos débiles que reaccionan con la lignina y otros componentes de la madera.

PASO 3: RECUPERACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS

Al igual que en el proceso Kraft, en el proceso sulfito también se pueden recuperar y reciclar productos químicos como el bisulfito de calcio o magnesio para su reutilización en ciclos de cocción posteriores.

4.4.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINAS LIBRES DE AZUFRE:

4.4.2.1 MÉTODO ORGANOSOLV

Método comúnmente utilizado para obtener lignina a partir de materiales lignocelulósicos como madera o residuos agrícolas. Una de las diferencias principales es que en este proceso se utiliza tanto una combinación de disolventes orgánicos como ácidos con el fin de disolver la lignina de los otros componentes de la biomasa.

PASO 1: PRETRATAMIENTO

La biomasa lignocelulósica es sometida a operaciones como triturado, molienda o desgarrado con el fin de reducir su tamaño y facilitar la extracción de la lignina.

PASO 2: COCCIÓN, SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN

La biomasa preparada se introduce en un recipiente de reacción donde se realiza el tratamiento térmico con una combinación de solventes orgánicos (como etanol, metanol o acetona) y un ácido, como ácido acético. El control de la temperatura y la presión dentro del recipiente de reacción ha de ser máximo.

Como consecuencia, estos solventes orgánicos penetran en las estructuras lignocelulósicas mientras que los ácidos rompen los enlaces que mantienen unidos a los componentes de la biomasa.

Posteriormente, la lignina es llevada a procesos para aumentar su grado de pureza como centrifugación o filtración, obteniendo así una fracción líquida que suele ser la lignina y una sólida que suele ser la celulosa o hemicelulosa. Para seguir aumentando la pureza pueden realizarse procesos adicionales como precipitación, lavados y secados con el fin de eliminar solventes residuales.

4.4.2.2 PROCESO HIDRÓLISIS

La hidrólisis ácida involucra ácidos fuertes como ácido sulfúrico para romper los enlaces de la lignina, mientras que la hidrólisis alcalina usa bases fuertes como hidróxido de sodio (NaOH) con el mismo propósito.

PASO 1: PRETRATAMIENTO

La biomasa lignocelulósica es sometida a operaciones como triturado, molienda o desgarrado con el fin de reducir su tamaño y facilitar la extracción de la lignina.

PASO 2: DIGESTIÓN ALCALINA

La madera preparada se introduce en un reactor junto con una solución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH). La concentración de NaOH puede variar dependiendo de las condiciones específicas del proceso, pero suele estar en el rango del 12 al 18%. La temperatura y el tiempo de digestión también son controlados cuidadosamente.

PASO 3: FRACCIONAMIENTO

El hidróxido de sodio disuelve la lignina, separándose así de la celulosa y hemicelulosa. La lignina tipo soda obtenida en la solución alcalina se separa del licor de digestión.

PASO 4: RECUPERACIÓN DE PRODUCTOS

El licor de digestión, que contiene celulosa y hemicelulosa, es sometido a procesos de recuperación con el fin de obtener productos como pulpa de celulosa.

PASO 5: RECICLAJE DE PRODUCTOS QUÍMICOS

En muchas plantas de producción de pulpa de papel, se recicla el hidróxido de sodio y otros productos químicos utilizados en el proceso para reducir los costos y minimizar el impacto ambiental.

4.4.3 OTROS

Cabe mencionar otros métodos de extracción de lignina como:

Hidrólisis ácida y alcalina: La hidrólisis ácida involucra ácidos fuertes como ácido sulfúrico para romper los enlaces de la lignina, mientras que la hidrólisis alcalina usa bases fuertes como hidróxido de sodio (NaOH) con el mismo propósito.

Procesos biológicos: Algunos microorganismos y enzimas tienen la capacidad de degradar la lignina de forma selectiva, siendo una alternativa más sostenible en la extracción de lignina.

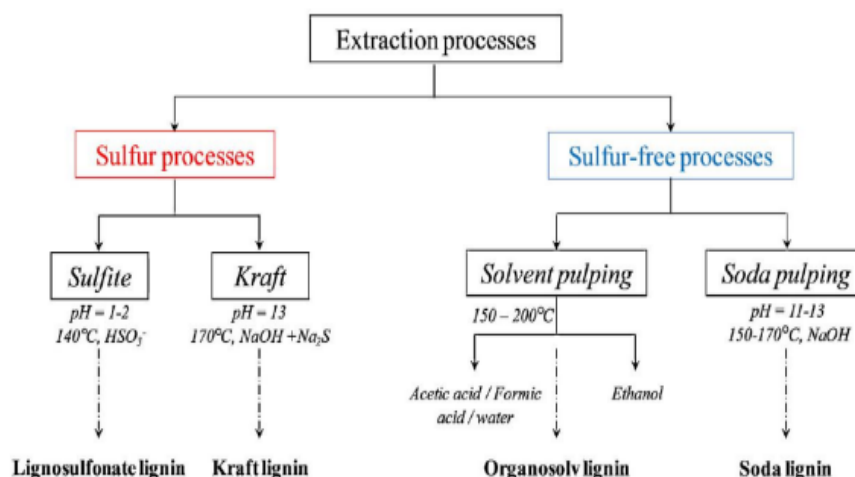


Figura 5 Procesos de extracción de lignina¹⁰

5. PIRÓLISIS: CONCEPTOS GENERALES

La pirólisis es el proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno, con temperaturas comprendidas entre 400° y 1000°C, obteniendo una fracción gaseosa, líquida y sólida aprovechables⁹. Como consecuencia de no utilizar temperaturas excesivamente elevadas, se limitan las emisiones gaseosas contaminantes al medio.

Este proceso provoca la descomposición de la materia orgánica de los sólidos en tres fracciones, la líquida (Bio-Aceites), la sólida (BioChar) y la gaseosa (Gases de pirólisis). Según la fracción que queramos priorizar se utilizan diferentes condiciones de operación (Temperatura, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento). Uno de los principales objetivos se basa en tratar de maximizar la fracción líquida ya que de esta se consigue el biocombustible a partir de la biomasa y no de combustibles fósiles perjudiciales para el medioambiente.

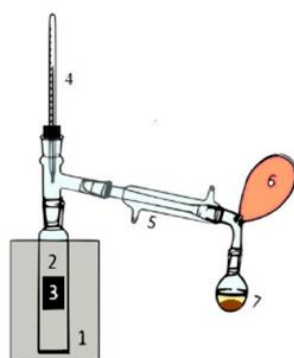


Figura 6 Pyrolysis setup⁵

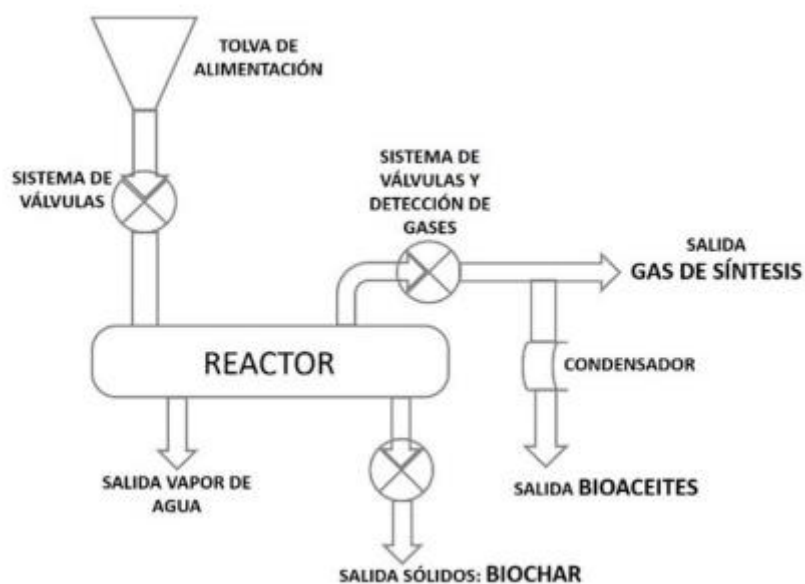


Figura 7 Esquema básico de un equipo de pirólisis⁷⁸

5.1 PIRÓLISIS DE LIGNINA

La biomasa está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina. De estos tres componentes, la lignina ha sido el menos estudiado debido a su compleja estructura y a su recalcitrancia química, sin embargo, su amplio potencial como fuente de carbono renovable y sus productos químicos de gran interés industrial han llevado al sector a estudiarla en mayor profundidad.

Por este motivo, algunos sectores industriales aplican mediante métodos de extracción explicados anteriormente la separación de la lignina de la biomasa para su posterior pirólisis, en lugar de realizar la pirólisis de todos los componentes de la biomasa. Algunos de los objetivos principales para realizar este paso previo son:

Mejorar la eficiencia de conversión: La previa separación de la celulosa y la hemicelulosa puede provocar una mejora en la conversión de la lignina durante la pirólisis. Esto se debe a que al ser un polímero complejo con alto contenido energético, su temperatura de descomposición es mayor que la de la celulosa y hemicelulosa.

Además, al enfocarse en la pirólisis de lignina pura, se puede lograr una mayor producción de productos deseados como bioaceites, biochar y gases.

Obtención de productos específicos: Al realizarse la pirólisis de la lignina pura, la obtención de productos específicos con propiedades y composiciones deseadas es más sencillo. Esto, para la obtención de biocombustibles de calidad y la obtención de materiales con características específicas resulta de gran importancia.

Reducción de formación de gases indeseados: La producción de gases indeseados como dióxido de carbono, monóxido de carbono y otros compuestos sucede al realizar la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa. Al separarlas previamente, reducimos la formación de gases no deseados, obteniendo productos de mayor calidad.

Aplicaciones específicas: En algunas aplicaciones industriales o investigaciones, puede ser necesario aislar y utilizar específicamente la lignina por sus propiedades únicas, como su capacidad para formar polímeros, su potencial como precursor de productos químicos o su uso en la producción de materiales avanzados.

Esta separación previa es de gran importancia en sectores industriales como:

Industria de biocombustibles: Como anteriormente ha sido mencionado, como consecuencia de la separación de la lignina y su posterior pirólisis obtenemos productos como bioaceites de mayor calidad, que es un precursor importante para biocombustibles líquidos como bioetanol o biodiesel. La lignina pura también puede ser convertida en biocombustibles sólidos como el biochar.

Industria química y petroquímica: La lignina pura obtenida tras la separación puede ser utilizada como materia prima para la síntesis de una amplia gama de productos químicos y materiales de alto valor, como fenoles, resinas, adhesivos, dispersantes, antioxidantes y productos aromáticos. Estos productos tienen aplicaciones en la fabricación de plásticos, productos farmacéuticos, cosméticos y otros productos industriales.

Industria de papel y celulosa: La separación de la lignina puede permitir el desarrollo de procesos más eficientes para la producción de pulpa, papel y productos derivados

de la celulosa. La lignina pura también puede tener aplicaciones como aditivo para mejorar propiedades del papel y productos relacionados.

Industria agrícola y de fertilizantes: La lignina pura puede ser utilizada en la fabricación de bioplásticos, aditivos para suelos, mejoradores de fertilizantes y productos agrícolas. Esto contribuye a la sostenibilidad agrícola y al desarrollo de productos más respetuosos con el medio ambiente.

Industria energética y ambiental: La lignina pura puede tener aplicaciones en la producción de energía renovable, como combustible para calderas industriales, cogeneración de energía y procesos de pirólisis avanzados. También se estudia su uso en la captura y almacenamiento de carbono.

Como inconveniente puede ser el aumento del coste del proceso al tener que realizar una extracción previa de la lignina de la biomasa para realizar la posterior pirólisis. Sin embargo, la celulosa y hemicelulosa pueden ser reutilizados en una gran variedad de sectores industriales, desde la industria papelera hasta la producción de biopolímeros, alimentos, energías renovables y materiales avanzados. Su capacidad para ser reciclados y utilizados de manera eficiente contribuye a la economía circular y a la sostenibilidad de los recursos naturales.

5.2 TIPOS DE PIRÓLISIS DE LIGNINA

Existen 3 tipos de pirólisis en función de las condiciones de operación, lo que favorece la formación de diferentes productos. Los tipos principales de pirólisis son: Pirólisis lenta, rápida y flash.

5.2.1 PIRÓLISIS LENTA DE LA LIGNINA

La pirólisis lenta o convencional es la técnica más antigua de tratamiento de lignina para la producción principalmente de coque o carbón de madera, también conocido como biochar. Es una técnica que se utiliza a temperaturas más pequeñas, entre 300-500°C, y cuyo tiempo de residencia de los productos primarios son largos prolongados de hasta 30-40 minutos¹⁷.

Como consecuencia de las condiciones de operación, el producto de principal producción de esta técnica es el biochar, a pesar de también generar gases y bioaceites¹⁸. Conforme aumentamos la temperatura de pirólisis el rendimiento de

biochar disminuye y comienza a aumentar el de bioaceite, la fracción líquida. Esto es debido a que los materiales orgánicos se queman y la celulosa y hemicelulosa se destruyen a temperaturas más elevadas¹⁹.

5.2.2 PIRÓLISIS RÁPIDA DE LA LIGNINA

La pirólisis rápida se caracteriza por realizarse en un reactor a temperaturas de alrededor de 500°C en tiempos de residencia muy cortos (0,5-2s), seguido de un rápido enfriamiento, separación y condensación de un líquido. Estos cortos tiempo de residencia de la lignina en el reactor permiten maximizar el rendimiento del líquido gracias a evitar la fragmentación térmica y catalítica subsiguiente de vapores que dan lugar principalmente a productos gaseosos no condensables y gracias a evitar la recombinación de productos primarios de pirólisis a precursores de carbón¹⁴.

En este proceso, se obtiene de forma general un 60-75% de líquido, 15-25% de sólidos y 10-20% de gases no condensables. De esta forma, el principal producto obtenido de la pirólisis rápida de lignina son los bioaceites. En este proceso no se generan residuos ya que tanto el bioaceite como el biochar pueden ser utilizados como biocombustibles y los gases pueden ser recirculados en el proceso¹⁵.

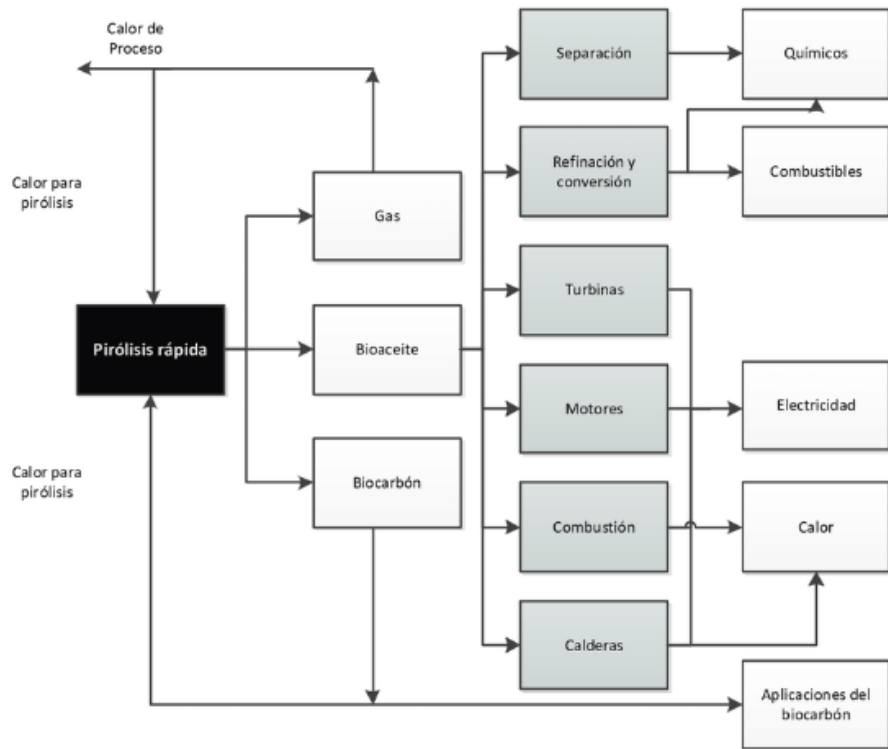


Figura 8 Aplicaciones de los productos de pirólisis rápida¹⁶

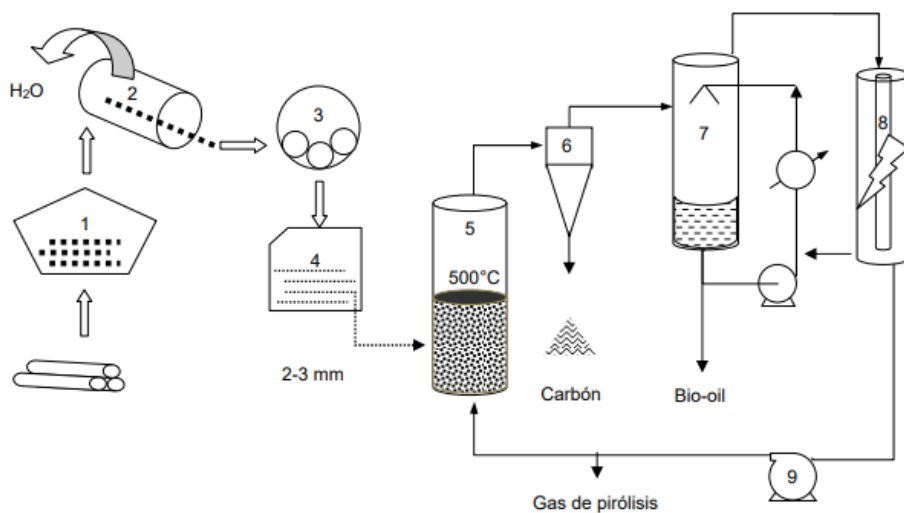


Figura 9 Esquema general de planta de pirólisis rápida¹⁴

5.2.3 PIRÓLISIS FLASH DE LA LIGNINA

Es una variante de la pirólisis rápida en la que se modifican las condiciones de operación en el reactor. Estas modificaciones se basan en un aumento significativo de la temperatura (700-1000°C) y una disminución del tiempo de residencia de la lignina (menos de 0,5 segundos).

Debido a estas condiciones de operación las fracciones de mayor rendimiento son los gases de pirólisis no condensables, a pesar de que los bioaceites también son producidos con esta técnica. Se utiliza en aplicaciones donde se busca una rápida conversión de biomasa en productos gaseosos para la generación de energía o la producción de productos químicos específicos.

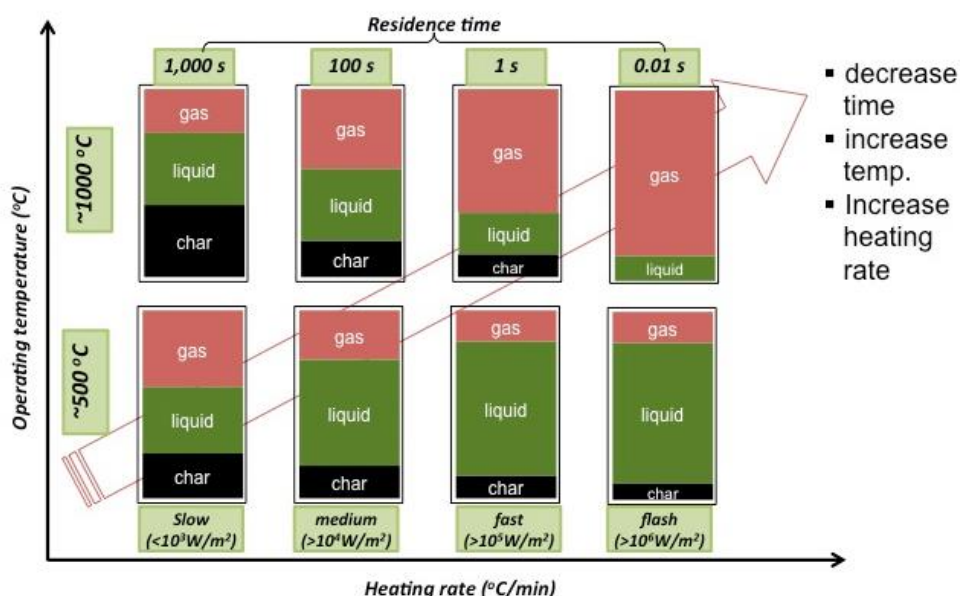


Figura 10 Efecto sobre la distribución del producto de diferentes condiciones de pirólisis¹²

Tabla 1. Clasificación de métodos de pirólisis según las condiciones de operación y productos principales¹³.

Método	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento (°C/s)	Productos principales
Pirólisis convencional/lenta	Medio-alto 400-500	Largo 5-30 min	Bajo 10	Gases Char Bio-aceite (alquitrán)
Pirólisis rápida	Medio-alto 400-650	Corto 0,5-2 s	Alto 100	Bioaceite (diluyente) Gases Char
Pirólisis ultrarrápida/flash	Alto 700-1000	Muy corto < 0,5 s	Muy alto >500	Gases Bio-aceite

6. PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE LIGNINA

6.1 BIO-OIL



Figura 11 Pyrolysis oil from Woodchips⁶⁷

El bio-oil es la fracción líquida obtenida a partir de la pirólisis de la biomasa, se trata de una mezcla de compuestos orgánicos como hidrocarburos, fenoles, aldehídos y ácidos carboxílicos entre otros. La técnica de pirólisis que maximiza la producción de la fracción líquida conocida como bioaceites es la pirólisis rápida, obteniéndose entre un 60% y un 75% de esta fracción.

Se trata de un producto de máxima importancia puesto que puede ser utilizado como precursor de biocombustibles líquidos o en la producción de productos químicos y materiales. Por este motivo, es un producto de gran interés industrial actualmente.

6.1.1 COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL

Como ya se ha mencionado anteriormente, el bio-oil es el producto de fracción líquida que se obtiene tanto si se realiza la pirólisis de la biomasa lignocelulósica como si se realiza la pirólisis de lignina únicamente. En la pirólisis rápida el objetivo es el mismo, producir la mayor cantidad de fracción líquida ya que de esta se obtienen biocombustibles y productos químicos de gran interés.

Es importante señalar que la composición exacta y la cantidad de estos productos pueden variar según las condiciones de la pirólisis, el tipo de lignina utilizada y el diseño del proceso. La investigación en la pirólisis de lignina se centra en optimizar la producción de estos productos, mejorar su calidad y explorar nuevas aplicaciones para su utilización sostenible.

Parameter	Value	Unit
<u>Physical Composition</u>		
Density	1186 - 1200	Kg/Nm ³
Lower heating value, ar	16.1 – 20.8	MJ/kg
Ash melting point	N/A	
Solids content	0.35	wt%
Viscosity @ 50°C		
Nominal	40	cSt
Maximum	200	cSt
Viscosity @ 80°C	11	cSt
Viscosity @ 90°C	15	cSt
Coke residue	N/A	
Asphaltene content	N/A	
Flash point	56	°C
Pour Point	-36	°C
pH value	2.3-4	[-]
Polymerization tendency	N/A	[-]
<u>Chemical Composition</u>		
Water	15 - 25	wt%
Ash, ar	0.01 - 0.14	wt%
Carbon, ar	55 – 60	wt%
Hydrogen, ar	4.8 - 6.6	wt%
Oxygen, ar	34.5 - 37.5	wt%
Sulfur, ar	0.01 - 0.07	wt%
Nitrogen, ar	1.0 – 2.0	wt%
Chlorine (Cl), ar	7.9	mg/kg
Vanadium (V), ar	0.002	mg/kg
Lead (Pb), ar	N/A	mg/kg
Nickel (Ni), ar	N/A	mg/kg

Figura 12 Composición de los bioaceites y propiedades⁶⁷

6.1.1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL

En el artículo llamado “A Study of the Pyrolysis Products of Kraft Lignin⁵ publicado en Enero de 2022 se realizó un estudio que trata en una de sus partes sobre la composición del Bio-oil como producto de la pirólisis de la lignina tipo Kraft realizado a tres temperaturas diferentes: 350°C, 450°C y 550°C.

Se realizó un análisis de IR en fracciones de bio-oil a las diferentes temperaturas nombradas anteriormente. El resultado del espectro a las diferentes temperaturas fue:

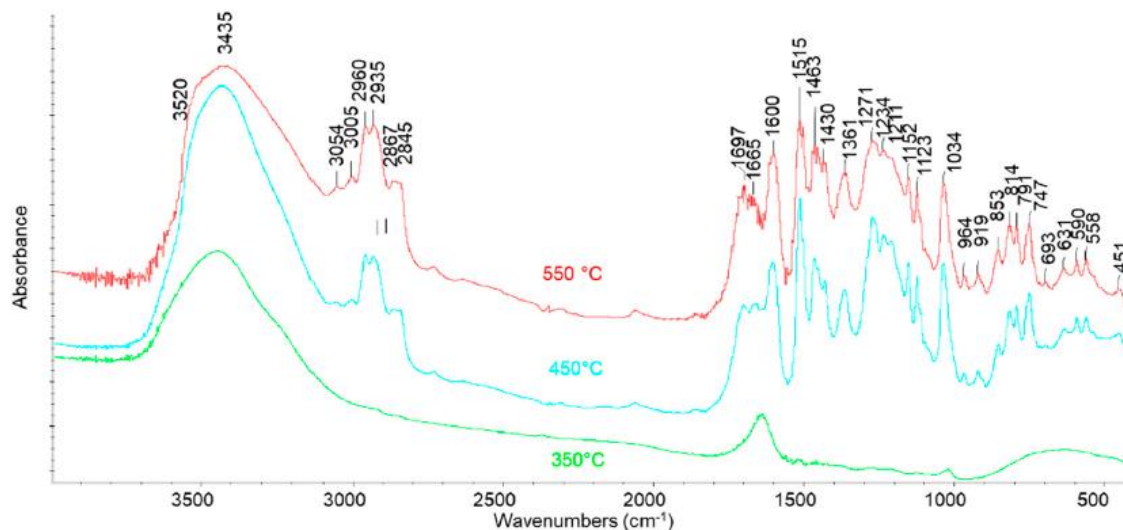


Figura 13 Análisis IR de la fracción líquida de la lignina a 350°C, 450°C y 550°C⁵

Podemos observar, como era de esperar, que a medida que se realiza un aumento de la temperatura el espectro IR de la fracción líquida es más abundante. Además, nos da información sobre la gran cantidad de grupos funcionales presentes en este producto.

Esto se ve analizando el espectro IR donde se puede observar la presencia de alcanos (Alargamiento C-H: 2850-3000 cm^{-1} ; Flexión C-H: 1300-1500 cm^{-1}) , alquenos (Alargamientos =C-H: 3100-3000 cm^{-1} / C=C: 1600-1680 cm^{-1}) e hidrocarburos aromáticos (Alargamiento =C-H: 3100-3000 cm^{-1} y Alargamiento C=C: 1600-1430 cm^{-1}) los cuales son grupos funcionales difíciles de detectar. Más visibles encontramos grupos funcionales muy abundantes en estas fracciones líquidas como alcoholes y fenoles (Banda ancha del Alargamiento O-H: 3600-3200 cm^{-1} y Alargamiento C-O: 1300-1180 cm^{-1}) ,éteres (Alargamiento C-O-C : 1300-1000 cm^{-1} asymmetric y 890-820 cm^{-1} symmetric) , aldehídos (Alargamiento C-H: 2900-2700 cm^{-1} y Alargamiento C=O: 1740-1725 cm^{-1} alifáticos / 1720-1660 cm^{-1} aromáticos) , cetonas (Alargamiento C=O: 1730-1700 cm^{-1} alifáticos y 1700-1680 cm^{-1} aromáticos) , ácidos carboxílicos (Alargamiento O-H: 3300-2500 cm^{-1} más ancho que en los alcoholes y Alargamiento

C=O: $1700-1680\text{cm}^{-1}$) o aminas (Alargamiento N-H: $3500-3350\text{cm}^{-1}$ doble en aminas primarias y sencillo en aminas secundarias)²⁵⁻²⁸.

La zona del espectro de IR comprendida entre 1400 y 600 cm^{-1} se denomina “zona de la huella dactilar” (fingerprint region). Es un área compleja con muchas bandas que frecuentemente solapan, y que es una característica de cada compuesto. Esta zona se puede usar para comparar muestras, si dos compuestos tienen el mismo espectro, son el mismo compuesto.

También se realizó un análisis de cromatografía de gases (GC) a 450°C y 550°C de la fracción líquida, bio-oil, mediante una extracción con CHCl_3 . No se realizó a 350°C ya que a esa temperatura el rendimiento de la fracción líquida era muy bajo.

Del análisis de GC-MS (Tabla X) a 450°C se observó, concordando con los resultados del análisis de IR, la presencia de una gran cantidad de compuestos aromáticos oxigenados con una clara predominancia de fenoles alquil- y alcoxi-. Concretamente, se observaron picos de 4 compuestos que corresponden con más del 65% de todos los espectros de GC de la fracción líquida a esta temperatura, presentes en los cromatogramas obtenidos del análisis de GC-MS del bio-oil diluido con CHCl_3 (Figuras X y X). Estos compuestos son: 3-metoxi-5-metilfenol , 2-metoxifenol (guaiacol) , 4-metoxifenol y 4-etil-2-metoxifenol.

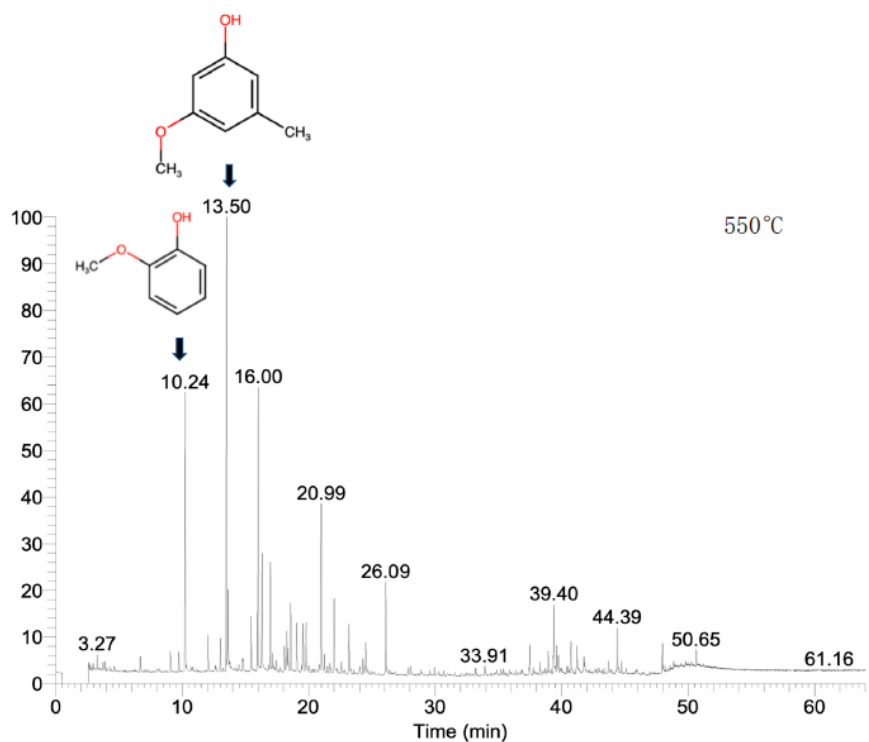


Figura 14 GC-MS chromatogram of the CHCl_3 -diluted bio-oil produced at $550\text{ }^\circ\text{C}$ ⁵

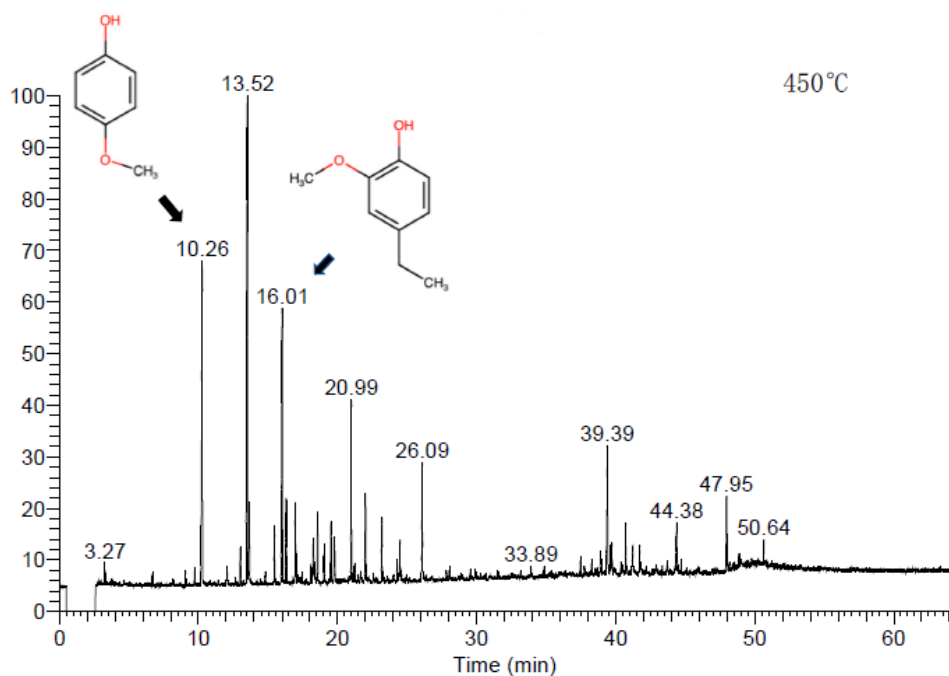


Figura 15 GC-MS chromatogram of the CHCl_3 -diluted bio-oil produced at $550\text{ }^\circ\text{C}$ ⁵

Tabla 2. Most relevant compounds detected from the GC-MS analysis of bio-oil⁵.

Compound Name	450 °C			550 °C	
	Chloroform	Ethanol/Water	NaOH/Water	Chloroform	NaOH/Water
Furfural	0.57	0.36	3.11	0.32	3.35
EthylBenzene	0.18	0.16	1.33	0.16	1.81
o-Xylene, Benzene, p-Xylene	0.10	0.11	1.15	0.16	2.25
styrene	0.09	—	1.32	0.09	1.23
propanal 3 methyl thiol	0.11	—	1.40	0.10	1.06
Phenol 2-methoxy or 4-methoxy	19.35	11.43	2.08	8.66	1.50
disulfide, methyl (methyl thio) methyl	0.39	0.27	4.73	0.01	2.88
2 methoxy-6-methyl Phenol	1.21	1.11	2.18	0.94	1.57
3 methoxy-5-methyl Phenol	34.05	23.70	13.43	16.57	8.72
1-2 Benzenediol	2.11	1.72	—	2.65	0.67
3,4 dimethoxy Toluene	0.24	0.31	4.05	0.52	3.31
2 ethoxy methyl phenol	1.02	1.59	—	1.55	0.94
Phenol 4 ethyl 2-methoxy	14.41	10.59	23.10	8.84	17.92
1-2 Benzenediol 4-methyl	1.30	1.94	—	3.58	—
2-methoxy-4-vinylphenol	0.85	1.81	—	2.51	—
benzene 4 ethyl 1-2 di methoxy	0.17	0.36	1.34	0.28	0.88
Eugenol	0.99	1.62	3.81	1.13	1.76
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethoxy-	0.41	0.77	5.57	0.78	33.87
phenol 2-methoxy-4-propyl	1.15	2.38	9.74	1.88	7.19
4-ethyl cathecol	0.56	0.97	—	1.66	—
vanillin	1.18	1.85	—	1.40	—
phenol 2 methoxy-4-propenyl	0.59	1.47	1.51	1.45	1.05
1,4-benzenediol, 2,3,5, trimethyl	—	—	1.49	0.29	—
phenol 2 methoxy-4-propenyl	4.05	6.51	5.19	5.04	3.71
Ethanone (1-3	1.29	2.60	—	3.22	—
hydroxy-4-methoxyphenyl)	0.11	0.27	1.07	0.58	—
1-2 dimethoxy 4 n propyl benzene	0.11	0.27	1.07	0.58	—
2-propanone (1-3	0.29	1.99	—	1.88	—
hydroxy-4-methoxyphenyl)	0.58	1.18	—	1.27	—
3 ethoxy 4 methoxy benzaldehyde	—	—	2.45	—	—
4-(3-methoxy phenyl) propylcyanide	1.50	3.25	—	3.65	—
methyl	0.11	0.22	1.30	0.24	—
2-hydroxy-3-ethoxyBenzylEther	0.24	0.49	1.38	1.71	1.36
L-4-Hydroxy-3-methoxyphenylalanine	0.43	0.68	—	2.34	—
2-isopropyl-10-methylphenantrene	1.38	4.56	—	4.31	—
1,1'-Biphenyl,	0.33	0.72	3.07	1.01	0.94
2,2'-dimethyl-6,6'-dinitro-	0.37	1.22	—	0.98	—
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0.58	1.70	—	1.81	—
Phenantrene carboxylic acid	0.37	0.82	—	2.12	—
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0.27	0.83	—	1.01	—

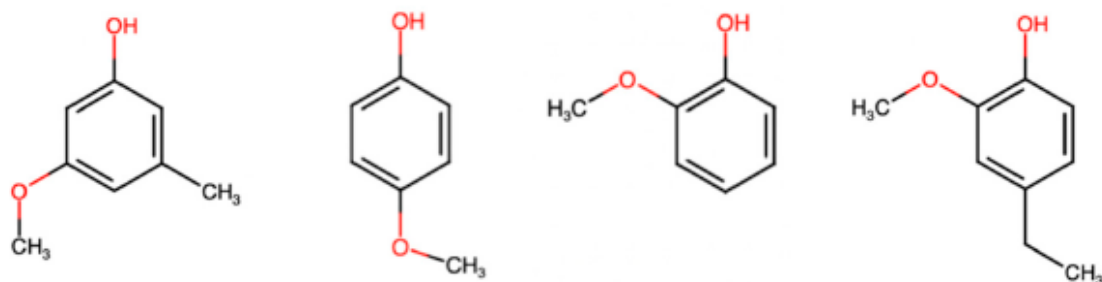


Figura 16 Structures of the most abundant compounds in liquid pyrolysis products⁵.

6.1.1.2 DIFERENCIAS ENTRE PIRÓLISIS DE LIGNINA Y PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN LA COMPOSICIÓN DE BIO-OIL

Como ya se ha mencionado anteriormente, el bio-oil es el producto de fracción líquida que se obtiene tanto si se realiza la pirólisis de la biomasa lignocelulósica como si se realiza la pirólisis de lignina únicamente. En la pirólisis rápida el objetivo es el mismo,

producir la mayor cantidad de fracción líquida ya que de esta se obtienen biocombustibles y productos químicos de gran interés.

Las condiciones de operación óptimas para la obtención de bioaceites tanto por pirólisis rápida de lignina como de biomasa lignocelulósica son las mismas. Sin embargo a pesar de tener algunos parámetros en común, también existen diferencias^{20,21}:

- Las proporciones de las distintas fracciones, en el mejor de los casos la cantidad de bio-oil mediante las condiciones óptimas de operación es del 40% (p/p) mientras que con biomasa lignocelulósica puede llegar al 70% (p/p). Esto sucede debido a el menor punto de fusión de la lignina, favoreciendo la aglomeración durante la pirólisis y debido a la presencia de grupos metoxilo en la lignina, que polimerizan rápidamente transformándose en char.
- Debido a la gran cantidad de compuestos fenólicos presentes en la lignina, la fracción orgánica del bio-oil procedente de esta es del 80% mientras que de la biomasa lignocelulósica es del 50%.
- El porcentaje de compuestos ácidos del bio-oil procedente de la lignina es del 0,3%-0,9% (p/p) mientras que, debido a que la hemicelulosa puede presentar hasta un 10% de sustituyentes acetilo (que se transforman en ácido acético mediante el craqueo de estos grupos), el procedente de la biomasa es del 7-12% (p/p).
- Debido al alto contenido de agua y ácidos, el poder calorífico del bio-oil de la pirólisis de biomasa es de 16-19 MJ/kg, mientras que el de la lignina oscila en 30 MJ/kg.
- El contenido en agua del bio-oil procedente de la biomasa lignocelulósica es del 15%-30%, superior al de la lignina que oscila entre el 8-15%. Esto se debe a que las reacciones de deshidratación suceden principalmente en la celulosa y hemicelulosa.

6.1.2 PRINCIPALES PROCESOS INDUSTRIALES A PARTIR DE BIO-OIL

En la actualidad, están siendo estudiados numerosos procesos industriales a partir de bioaceites con la finalidad de reducir el uso de combustibles fósiles y como consecuencia, la emisión de gases que producen efecto invernadero.

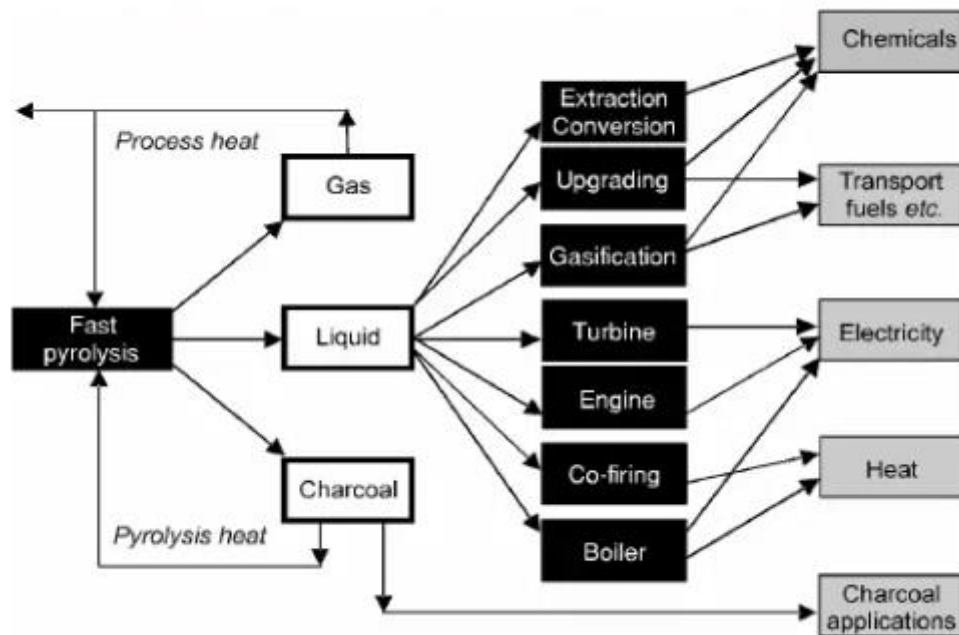


Figura 17 Fast pyrolysis and uses of the products⁵¹

6.1.2.1 PROCESOS INDUSTRIALES BASADOS EN EL BIO-OIL EN EL SECTOR DEL TRANSPORTE

La elevada demanda de consumo de combustibles fósiles en el sector del transporte hace que este sector sea uno de los más estudiados con la finalidad de buscar alternativas utilizando fuentes de energía renovables. Este sector es uno de los principales responsables del agotamiento continuo de las fuentes de petróleo así como de aproximadamente el 25% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero a la atmósfera. La descarbonización del sector del transporte es, por tanto, uno de los desafíos más complejos para cumplir los objetivos climáticos tanto de la UE (Energy Roadmap EU 2050) como del resto del mundo²⁹.

Como solución, están siendo estudiados procesos para la obtención de biocombustibles. Existen diferentes tipos de biocombustibles según las materias primas utilizadas y las tecnologías que se aplican para su fabricación, estos son:

Biocombustibles de 1ra generación: Fabricados a partir de azúcar o almidón en el caso del bioetanol y a partir de aceites vegetales o grasas animales en el caso del biodiésel.

Biocombustibles de 2da generación: Nos centraremos en estudiar este tipo de biocombustibles, son combustibles líquidos obtenidos a partir de la biomasa lignocelulósica. Su materia prima puede ser cualquier tipo de biomasa vegetal, como desechos agrícolas o madereros.

Biocombustibles de 3ra generación: Fabricados a partir de algas y otros microorganismos.

Biocombustibles de 4ta generación: Implican tecnologías avanzadas que además de producir biocombustibles, incluyen también procesos de captación y almacenamiento de carbono.

Como ha sido mencionado anteriormente, nos centraremos en los biocombustibles de 2da generación. La conversión de la biomasa lignocelulósica a biocombustible es más compleja que a partir de aceites vegetales o azúcar y almidón.

BIOCOMBUSTIBLES 2DA GENERACIÓN

Se basa en la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa mediante una pirólisis para obtener bioaceites que pueden ser utilizados como biocombustibles. Sin embargo, el elevado contenido de oxígeno, el bajo poder calorífico y la corrosividad son limitantes presentes en los bioaceites al momento de producir biocombustibles.

Como consecuencia de estos limitantes se han creado diferentes procesos químicos y físicos mediante los cuales podemos mejorar los bioaceites para que puedan ser utilizados como biocombustibles. Entre los procesos químicos encontramos:

Hidrodesoxigenación (HDO), Craqueo catalítico y esterificación entre otros. Entre los procesos físicos encontramos: Hot vapor Filtration and Solvent addition.

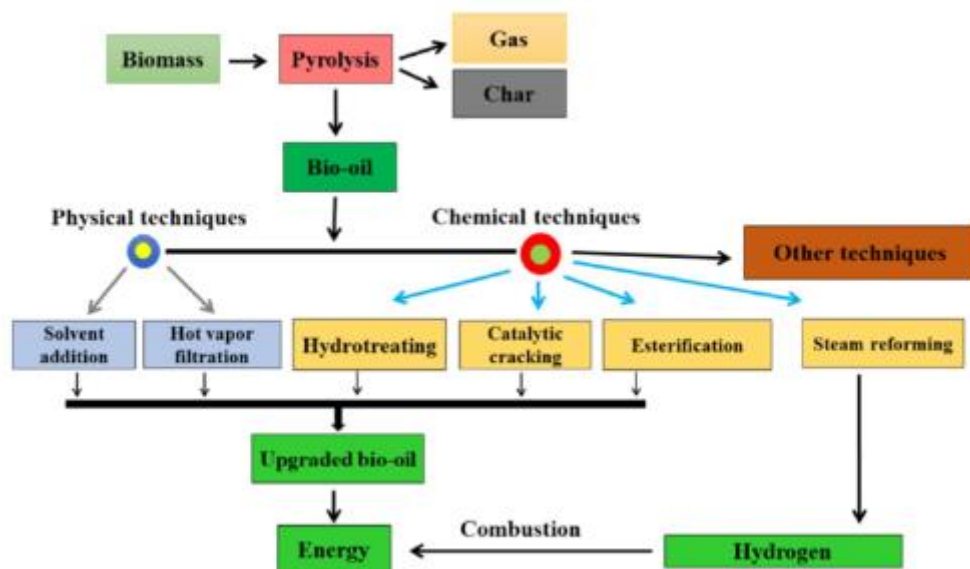


Figura 18 Procesos químicos para mejorar el bioaceite³⁰

PROCESOS FÍSICOS:

Hot vapor filtrations: La calidad del bioaceite es de gran importancia. Los bioaceites de pirólisis contienen gran cantidad de cenizas y álcalis lo cual tiene una repercusión negativa en su calidad, peso molecular y viscosidad (Wang et al. 2016a)³¹. Se logra obtener una concentración de cenizas menor al 0,01% y la concentración de álcalis a 10 ppm mediante una filtración de vapor caliente, cuyo proceso implica la filtración a una elevada temperatura mayor 250°C (Pawar et al. 2020)³².

Pueden utilizarse 2 tipos de filtros: Filtros convencionales de tipo bolsa (no adecuados para temperaturas elevadas) y los filtros de forma de vela, con un extremo para calcular el vapor y otro cerrado (Krutof and Hawboldt 2018)³³.

Según el filtro las propiedades del bioaceite pueden variar significativamente. Si es filtro es cerámico las concentraciones de álcalis y cenizas producidas serán pequeñas y también tendrán bajo contenido en hierro.

Sin embargo, se trata de una técnica con limitaciones con problemas relacionados con un bajo rendimiento del bioaceite, puede ser una operación costosa y necesita filtros autolimpiantes (Baldwin y Feik 2013)³⁴.

Solvent addition: La adición de disolventes como metanol, etanol o isopropanol pueden utilizarse con la finalidad de mejorar la calidad de los bioaceites aumentando su poder calorífico y mejorando su viscosidad y homogeneidad (Oasmaa y Kuoppala 2003)³⁵. La adición de disolventes también ayuda a evitar la separación de fases, lo que mejora la homogeneidad del bioaceite (Czernik et al. 2002)³⁶.

También se ha descubierto que el proceso de adición de disolventes inhibe la polimerización mediante interacciones químicas entre el bioaceite y los disolventes alcohol, como la esterificación y la acetalización. Al comparar los efectos del metanol, isopropanol y etanol en la mejora del biopetróleo, se observó que el etanol mejoraba el valor calorífico más que los otros dos disolventes. En cambio, el metanol aumentaba la acidez, la estabilidad y la viscosidad del biopetróleo que el isopropanol y el etanol (Oasmaa et al. 2004)³⁷.

PROCESOS QUÍMICOS:

Esterificación: La esterificación se trata de un proceso que, como bien indica el nombre, se basa en mejorar el bioaceite convirtiéndolo en ésteres mediante alcoholes y catalizadores. Con esta técnica, obtenemos bioaceite de baja densidad y elevado poder calorífico (Wang et al. 2010a; Wang et al. 2010b)^{38,39}.

Consiste en formar ésteres mediante la adición de metanol/etanol a presiones iniciales de 5 MPa, temperaturas de entre 300-350°C y una velocidad de agitación de 360 rpm.

El bioaceite producido en este proceso consta de 2 fases: un aceite ligero soluble y un aceite pesado insoluble. La esterificación catalítica reduce en gran cantidad el contenido de oxígeno y la acidez del bioaceite (Milina et al. 2014)⁴⁰. Sin embargo, el rendimiento de los bioaceites mediante este proceso no es excepcionalmente alto.

Craqueo catalítico: Se trata de un proceso que aumenta la calidad del bioaceite ya que aumenta el poder calorífico, reduce el contenido en agua y reduce la viscosidad. Se

basa en la eliminación de oxígeno en forma de agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono (Yang et al.2015)⁴¹.

Este proceso puede llevarse a cabo a presión normal en reactores de lecho fluidizado o fijo y a menudo está catalizado por HZSM-5, un catalizador conocido por su alta reactividad, selectividad, estructura porosa y alta acidez.

Sunarno et al. (2018)⁴² estudiaron la cinética del bioaceite craqueo catalítico utilizando sílice-alúmina como catalizador. El craqueo catalítico se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a temperaturas de 450-600 °C y con longitudes de catalizador de 1-4 cm. Las condiciones óptimas de craqueo catalítico se alcanzaron a 500 °C con una longitud de catalizador de 1 cm.

Se observó que la concentración del bioaceite producido disminuía al aumentar la temperatura del proceso y la longitud del catalizador. Probablemente debido a la desoxigenación de los grupos funcionales de oxígeno en el bioaceite. La corta vida útil del catalizador es una limitación de esta técnica (Ogunkoya et al. 2015)⁴³.

En resumen, el craqueo catalítico es un método de mejora química que pretende reducir el contenido de oxígeno del bioaceite, mejorando su acidez, viscosidad y contenido de agua. Sin embargo, la corta vida útil del catalizador utilizado en este proceso es un inconveniente importante.

Hidrodesoxigenación: produce biopetróleo con una elevada relación hidrógeno/carbono y un alto grado de pureza. Es una forma de hidrotratamiento que puede mejorar la calidad y la estabilidad del bioaceite reduciendo los niveles de aldehídos y ácidos orgánicos, que contribuyen a la corrosividad y acidez del bioaceite. También aumenta el contenido de hidrógeno del biopetróleo, mejorando su calidad como combustible (Khosravanipour Mostafazadeh et al. 2018)⁴⁴. En general, el hidrotratamiento es una técnica de mejora prometedora que puede reducir la viscosidad y el contenido de oxígeno del bioaceite y mejorar su poder calorífico. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes, como el bajo rendimiento y los altos niveles de carbón, coque y alquitrán en el biopetróleo, que pueden envenenar el catalizador utilizado en el proceso.

Gasificación a syngas seguido de síntesis a hidrocarburos o alcoholes: Se trata de un proceso reciente basado en la producción descentralizada de productos de pirólisis para el transporte a una planta de gasificación y síntesis de carburantes mediante la

síntesis de Fischer-Tropsch. Existe una pequeña penalización energética debido a la menor eficiencia energética de la pirólisis, la energía de transporte y la etapa adicional de gasificación de biocombustible, sin embargo, esto se vería más que compensado por las economías de escala alcanzables en una planta de gasificación y síntesis de combustible de transporte de tamaño comercial (Bridgwater 2009)⁶⁴.

6.1.2.2 OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOACEITES MEJORADOS

BIODIESEL

Una vez tenemos el bioaceite mejorado mediante alguno de los procesos anteriormente nombrados, debemos realizar un proceso de transesterificación. Los aceites vegetales normalmente contienen ácidos grasos libres, fosfolípidos, esteroides, agua, y otras impurezas. Debido a esto, el aceite no puede ser utilizado directamente como combustible.

Para superar estos problemas, el aceite vegetal requiere una modificación química ligera llamada transesterificación. Esta modificación produce un combustible más limpio y ambientalmente seguro (biodiesel), cuyo componente principal son los ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (S.N. Naik, 2006)⁴⁵.

La Transesterificación o alcoholólisis denominada así por utilizar un alcohol de cadena corta como: metanol o etanol, se refiere al desplazamiento del radical del alcohol por otro proveniente de un éster suministrado por los triglicéridos de grasas animales o vegetales, en un proceso similar a la hidrólisis, a excepción de que se utiliza alcohol en lugar de agua. Este proceso es ampliamente utilizado para reducir la alta viscosidad de los triglicéridos.

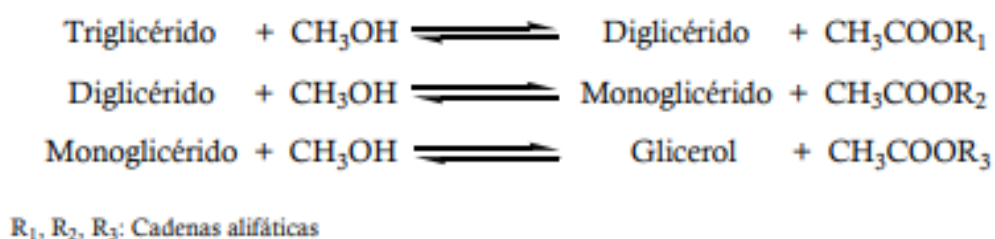


Figura 19 Etapas de la transesterificación con metanol⁴⁶

Ambos procesos pueden ser catalizados por un ácido o una base. Los álcalis más utilizados son el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y carbonatos. Los catalizadores ácidos habituales utilizados son: ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido clorhídrico. La transesterificación produce biodiésel (ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos) y glicerol como subproducto.

El biodiésel y el glicerol se separan mediante decantación o centrifugación, lavamos el biodiesel con agua para eliminar las impurezas, restos de alcohol y catalizador y lo secamos para eliminar trazas de agua restantes.

BIOETANOL

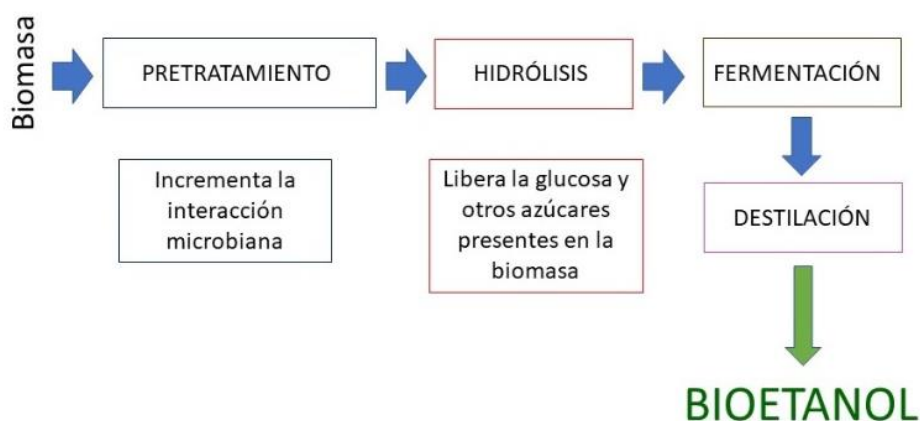


Figura 20 Obtención de bioetanol a partir de la biomasa⁴⁷

Hay múltiples maneras de obtener bioetanol, normalmente se utilizan cultivos ricos en glucosa (cañas de azúcar, remolacha y sorgo), ricos en almidón (arroz, trigo, cebada, maíz) y ricos en celulosa (plantas, residuos agrícolas).

Primeramente se puede realizar una pirólisis de la biomasa obteniendo las 3 fracciones correspondientes: Bio-aceites, syngas, biochar. Posteriormente, se puede realizar una separación de la fracción líquida del resto.

La utilización de bioaceites para la producción de bioetanol en lugar de la utilización de la biomasa en general tiene numerosos beneficios como:

- Mayor rendimiento en el proceso de fermentación: Los bioaceites contienen una mayor concentración de compuestos químicos que pueden ser convertidos a etanol
- Reducción de residuos: Evitamos la necesidad de tratar y eliminar grandes cantidades de material lignocelulósico residual, cuya contribución a la producción de bioetanol no es significativa.
- Hidrólisis más eficiente: Los compuestos presentes en el bioaceite son fácilmente hidrolizados en azúcares simples, facilitando así el proceso de fermentación posterior.

A su vez, también reúne una serie de desventajas como:

- Complejidad del proceso: La conversión de bioaceites en bioetanol puede requerir de pasos previos como destilación y purificación.
- Variabilidad: La composición del bioaceite puede variar dependiendo del tipo de biomasa utilizada y las condiciones de pirólisis, lo que puede afectar el rendimiento y la eficiencia del proceso de producción de bioetanol.

Una vez tenemos la fracción líquida de la biomasa se realiza el proceso de hidrólisis del bioaceite. La hidrólisis puede realizarse mediante una hidrólisis ácida, basada en la utilización de un ácido fuerte como el sulfúrico para romper los polímeros complejos en azúcares simples o mediante una hidrólisis enzimática.

La hidrólisis enzimática es más utilizada debido a que es más selectivo y en términos de rendimiento es mejor, se basa en la utilización de enzimas microbianas (amilasas, hemicelulasas, celulasas) con el fin de romper las cadenas de glucosas u otros azúcares y hacerlas más accesibles para las siguientes etapas del proceso.

Posteriormente, se realiza una fermentación mediante la levadura llamada “*Saccharomyces cerevisiae*” que utiliza los azúcares liberados y produce alcohol como parte de su metabolismo. Por último, se realiza una destilación para separar el bioetanol de los materiales que no son de interés.

6.1.2.3 USO DE LOS COMPONENTES ALQUIL-ALCOXIFENOLES DEL BIO-ACEITE

Como ya se ha mencionado anteriormente, la fracción líquida resultante de la pirólisis de la biomasa contiene una amplia cantidad de grupos funcionales que pueden ser

utilizados en la industria química tales como ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, derivados heterocíclicos y compuestos fenólicos⁴⁸.

Esta gran ventaja puede utilizarse para numerosas funciones en la industria como: Reducción de gases SO_x en procesos químicos, fertilizantes nitrogenados biodegradables, conservante de madera.

6.1.2.3.1 REDUCCIÓN DE GASES SO_x / NO_x MEDIANTE BIO-ACEITE

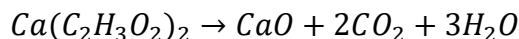
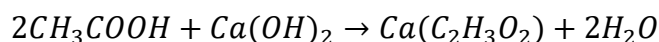
Los bioaceites resultantes de pirólisis de biomasa contienen una gran cantidad de compuestos de interés, entre ellos se encuentran los ácidos carboxílicos y fenoles que pueden reaccionar fácilmente con la cal para formar sales de calcio y fenatos.

Basado en esto, Dynamotive Corporation desarrolló un proceso llamado BioLime⁴⁹, se trata de un proceso tecnológicamente avanzado diseñado para reducir las emisiones de SO_x en los quemadores de carbón. Resumidamente, los bioaceites se pueden mezclar con carbón y aditivos de cal (CaO) antes de la combustión. Esto puede mejorar la combustión y facilitar la captura de SO_x mediante la formación de sulfato de calcio (CaSO₄).

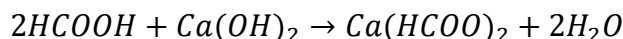
Primeramente, se realiza una pirólisis rápida de la biomasa con el objetivo de obtener la fracción líquida llamada bioaceite. Una vez obtenida, se realiza una destilación con el objetivo de producir un destilado que contenga al menos un ácido seleccionado entre ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico, así como ésteres y formaldehídos. Posteriormente, se agrega una fuente alcalina de calcio a dicho destilado para ajustar el pH del mismo a un valor alcalino suficiente para hidrolizar dichos ésteres, provocar al menos una oxidación parcial de dicho formaldehído y evitar la volatilización de iones acetato, formiato o propionato como ácido acético, ácido fórmico o ácido propiónico respectivamente. Por último, Este líquido alcalino con pH ajustado se somete luego a una destilación adicional para eliminar el agua y los componentes orgánicos volátiles y producir al menos uno de entre acetato de calcio, formiato de calcio y propionato de calcio como residuo sólido⁴⁹.

Estos compuestos que hemos obtenido a partir de los bioaceites se descomponen térmicamente durante la combustión para dar lugar a:

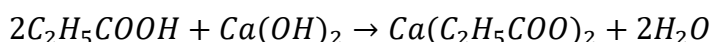
Acetato de Calcio: Se forma mediante el ácido acético y el hidróxido de calcio



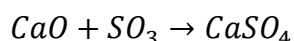
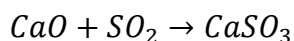
Formiato de Calcio: Se forma mediante el ácido fórmico y el hidróxido de calcio



Propionato de Calcio: Se forma mediante el ácido propiónico y el hidróxido de calcio



Cualquiera de los 3 compuestos (Acetato de Calcio, Formiato de Calcio o Propionato de Calcio) se descomponen térmicamente para obtener CaO. El óxido de Calcio es un compuesto capaz de reaccionar con los gases SO_x que se producen durante la combustión para formar sulfatos de calcio y sulfitos de calcio, productos que se encuentran en estado sólido y que por tanto pueden ser retirados del proceso de forma mucho más sencilla.



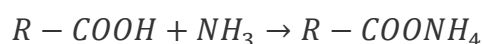
Se puede llegar a eliminar entre 90-98% de los gases producidos en la combustión mediante este método⁵⁰. Además, algunos componentes de BioLime demostraron ser eficientes para destruir los óxidos de nitrógeno. Se ha demostrado que el acetato de calcio puede reducir las emisiones de NO_x hasta un 50% también⁵².

6.1.2.3.2 USO PARA FERTILIZANTES NITROGENADOS.

El bio-oil contiene numerosos grupos funcionales que pueden ser de gran utilidad, en este caso, el elevado número de grupos carbonilo (Especialmente los ácidos orgánicos) hace que, si lo tratamos con amoníaco, urea u otros materiales que contengan el grupo -NH₂ reaccionen formando diversos enlaces imida y amida entre los Carbonos del grupo carbonilo y el nitrógeno. De esta manera, se puede incorporar aproximadamente

un 10% de nitrógeno en una matriz orgánica, que demostró tener las propiedades de un fertilizante nitrogenado biodegradable y eficiente de liberación lenta.

Primeramente se somete el bioaceite a etapas como destilación fraccionada, destilación con solventes o cromatografía. Los componentes deseados son purificados y tratados con amoníaco ($-NH_3$) o nitratos ($-NO_3^-$) para formar compuestos nitrogenados. Por ejemplo, los ácidos orgánicos pueden reaccionar con amoníaco para formar sales de amonio que es un fertilizante nitrogenado muy común.



Tiene numerosas ventajas con respecto a los fertilizantes minerales, como una menor capacidad de lixiviación lo que resulta en una menor contaminación de las aguas subterráneas. Además, es un buen material acondicionador del suelo que contiene materia de tipo húmico (lignina)⁵².

Los fertilizantes nitrogenados de liberación controlada típicos se venden por \$ 250 a \$ 1250 por tonelada, por lo que los fertilizantes a base de bioaceite deberían poder obtenerse a costes competitivos en el mercado (Czernik and Bridgwater 2004)⁵³.

6.1.2.3.3 USO DEL BIOACEITE COMO CONSERVANTE DE MADERA

Como bien es sabido, la madera es un recurso muy utilizado en la actualidad para una cantidad muy elevada de procesos, sin embargo, su baja durabilidad hace que un tratamiento con el fin de alargar su vida sea necesario. Más necesario es en maderas expuestas, ya que el paso del tiempo, el agua y el ataque de los hongos y ciertos insectos reduce a mayor velocidad su vida útil.

Es por esto por lo que se inventó un proceso renovable mediante la utilización de los bioaceites resultantes de la pirólisis de la lignina, mediante el cual gracias a los componentes de la fracción líquida de la biomasa (Fenoles y ácidos orgánicos) que tienen propiedades antifúngicas y antimicrobianas se puede preservar la madera.

Primeramente se ha de realizar una pirólisis de la lignina para obtener su fracción líquida que contiene los compuestos orgánicos de interés. El bioaceite obtenido puede ser refinado para mejorar su estabilidad aunque también puede utilizarse directamente.

Posteriormente, hay que realizar una destilación fraccionada para extraer los compuestos de interés que son fenoles y ácidos orgánicos mayoritariamente.

Hay 3 formas diferentes de realizar el tratamiento:

- **Impregnación a presión:** La madera es sometida a un vacío con el fin de eliminar el aire y la humedad seguido de una introducción del bioaceite bajo presión para asegurar una penetración del bioaceite más efectiva.

- **Inmersión:** La madera se sumerge en un tanque de bioaceite permitiendo que penetre durante un largo tiempo en las fibras de la madera.

- **Aplicación superficial:** Uso de brochas y rodillos para impregnar superficialmente la madera, se trata de un tratamiento menos profunda pero efectivo en términos de protección superficial.

Una vez la madera ya se encuentra impregnada con el bioaceite se realiza un proceso de secado con el fin de fijar el bioaceite en las fibras madereras.

Es un proceso muy interesante ya que se trata de una alternativa ecológica que podría reemplazar a la creosota a (Freel and Graham 2002)⁵⁴. Sin embargo, Meier et al. han realizado estudios sobre los efectos como insecticidas y fungicidas de 14 compuestos terpenoides y fenólicos presentes en el bioaceite y demostraron que impregnar la madera con bioaceite la protege de los hongos, aunque su efecto no fue duradero (Meier, Andersons et al. 2001)⁵⁵. Por este motivo se busca alargar el efecto puesto que de conseguirlo sería una alternativa ecológica muy interesante.

6.1.2.3.4 USOS DE LAS DIFERENTES FRACCIONES DEL BIOACEITE

El bioaceite puede separarse en dos fracciones mediante la adición de agua: una viscosa y otra soluble. La parte viscosa derivada de la lignina oligomérica se asienta en el fondo mientras que la parte que contiene los compuestos solubles en agua forman una capa superior⁵⁰.

FRACCIÓN SOLUBLE

La fracción soluble en agua del bioaceite de pirólisis, después de casi 3 décadas, ha encontrado una comercialización patentada por Red Arrow Products Company basada en utilizar esta fracción para fabricar una amplia variedad de saborizantes alimenticios

(Underwood and Graham 1989; Underwood 1991)^{56,57} llamado “humo líquido”. Incluye aldehídos de bajo peso molecular utilizados eficazmente para dorar la carne (glicoaldehído especialmente) y compuestos fenólicos que proporcionan sabores ahumados.

Con la fracción soluble también se pueden aprovechar los ácidos carboxílicos con el fin de formar sales cálcicas que pueden ser utilizadas como descongelantes respetuosos para el medioambiente (Oehr, Scott et al. 1993)⁵⁸. Los ácidos orgánicos volátiles abundantes en la fracción acuosa, mayoritariamente fórmicos, acéticos y propiónicos se pueden separar por destilación para reaccionar con la cal o evaporarse durante la recuperación de sales sólidas de calcio.

FRACCIÓN INSOLUBLE

También denominada como lignina pirolítica al estar esencialmente compuesta por fragmentos oligoméricos. Esta fracción insoluble no ha sido comercializada hasta ahora, sin embargo, se ha encontrado un uso de la lignina pirolítica como sustituto del fenol para fabricar resinas de fenol-formaldehído. Existen varias publicaciones referentes y patentes referentes a la fabricación de resinas basadas en la fracción insoluble en Estados Unidos, Canadá y Grecia (Chum and Kreibich 1993; Roy and Pakdel 2000; Tsiantzi and Athanassiadou 2000; Giroux, Freel et al. 2001).^{59,60,61,62}.

A pesar de ser menos reactiva que el fenol, entre un 30-50% del fenol puede ser reemplazado por lignina pirolítica en formulaciones de novolak y resol para formar resinas de una elevada calidad que pueden ser utilizados como buenos adhesivos en la industria. De hecho, estas resinas se utilizaron como adhesivos en la fabricación de tableros contrachapados y tableros de partículas, mostrando una alta resistencia mecánica. La sustitución parcial de fenol por la fracción insoluble tiene numerosas ventajas como una reducción en la corrosión y en el costo, lo cual hace que la lignina pirolítica sea un componente muy atractivo a la hora de crear adhesivos. En consecuencia, los fabricantes de resinas y tableros como Louisiana Pacific, Weyerhaeuser, A. C. M. Wood Woods, y otros han estado muy involucrados en la comercialización de adhesivos derivados de bioaceite (Czernik and Bridgwater 2004)⁶³.

6.1.2.4 USO DEL BIOACEITE COMO FUENTE DE ENERGÍA

Hoy en día, el estudio del bioaceite resultante de pirólisis de la biomasa como alternativa a los combustibles fósiles para procesos de combustión está siendo de gran interés debido a numerosos motivos entre los cuales está que el bioaceite proviene de una fuente renovable, tiene un elevado poder calorífico y sus emisiones de SOx son menores que las de los combustibles fósiles.

Su combustión requiere de modificaciones en los quemadores y de combustible auxiliar para el arranque del equipo. Su calidad puede ser muy variable según contenido en agua, densidad, etc.

Sin embargo, uno de los principales problemas de la fracción líquida para su uso como combustible es la elevada cantidad de oxígeno que contiene, su elevada viscosidad y su inmiscibilidad con combustibles fósiles. Es por esto que se puede realizar una mejora de estas características mediante el “upgrading” del bioaceite mediante procesos tanto físicos como químicos como la deshidroxigenación, el craqueo catalítico o su gasificación a gas de síntesis seguido de síntesis a hidrocarburos o alcoholes, procesos que han sido explicados anteriormente.

Además hay un problema adicional, en la pirólisis de la biomasa al tratarse de una combustión se generan cenizas e inertes como óxidos de calcio, óxidos de potasio o silicatos y se generan 3 fracciones: syngas, Bioaceites, Biochar.

La fracción líquida (Bioaceite) al estar en estado líquido recogerá mayor cantidad de impurezas que la fracción gas o sólida por lo que a la hora de combustionarlo se deberán de realizar procesos de filtración y purificación previos.

6.1.2.4.1 GENERACIÓN DE CALOR Y ELECTRICIDAD A PARTIR DE BIOACEITE CALDERAS

La empresa Ensyn con su tecnología RTP “Rapid Thermal Pyrolysis” es un ejemplo de aplicación a gran escala del bioaceite para combustión en caldera comercializado con el nombre de RFO “Renewable Fuel Oil”

El combustible RTP puede usarse en diferentes tipos de quemadores. En general, el combustible se maneja de manera similar al fueloil pesado, aunque normalmente se requiere menos precalentamiento (Envergent 2013)⁶⁵.

El bioaceite puede ser quemado en calderas y hornos industriales para generar calor, utilizado en procesos industriales o para calefacción de espacios. Las dos principales aplicaciones de la empresa Esyn se basan en el sistema de calefacción de un hospital y una central de calefacción urbana.

Sin embargo, debe reunir una serie de características para que sea posible su combustión con la finalidad de generación de calor. Por esto mismo, es necesario realizar un “upgrading” del bioaceite para prepararlo para una correcta combustión.

CO-COMBUSTIÓN

El proceso de co-combustión de bioaceites se basa en la quema simultánea del aceite de pirólisis con combustibles convencionales lo cual tiene numerosas ventajas como: reducción de emisiones, mayor eficiencia energética, uso de gran variedad de combustibles y sostenibilidad.

Presenta a su vez numerosos desafíos como que no todos los combustibles son compatibles el uno con el otro, modificación de equipos o mayor control del proceso.

La mayoría de las aplicaciones actuales de co-combustión son aquellas en las que los combustibles de biomasa se añaden a la alimentación del carbón de una central eléctrica. Un ejemplo es el de la central eléctrica de carbón de Manitowac en EE.UU., que emplea el subproducto de la producción de “humo líquido” en la planta Red Arrow, la fracción oleosa o tar procedente de la pirólisis de biomasa⁵⁰.

Mediante este proceso podemos obtener energía calorífica que puede ser utilizado para producir calor o aprovechado directamente para procesos industriales o calefacción. Por otro lado, el vapor producido puede utilizarse para mover turbinas que generan electricidad.

TURBINAS Y MOTORES

Como ya hemos explicado anteriormente, el bioaceite puede ser utilizado para la generación de energía. Esto, puede realizarse en motores diésel cuya eficiencia puede ser de hasta el 45% y pueden adaptarse a procesos combinados de calor y energía (CHP).

Como consecuencia del elevado contenido en agua (Difícil ignición), la elevada cantidad de oxígeno de la fracción líquida y la elevada corrosión debido a sus compuestos ácidos, la dificultad de utilización de bioaceites en estos procesos aumenta. Sin embargo, La inyección con bioaceites se ha encontrado ventajosa en los motores diésel de compresión más baja.

En cuanto a las turbinas, suelen ser más eficientes en capacidades más elevadas excepto las microturbinas modernas que ofrecen un rendimiento mejorado⁶³.

6.2 SYNGAS

El gas de síntesis o syngas, es la fracción gaseosa que se produce en la pirólisis de la biomasa, contiene principalmente monóxido de carbono (25-35%), H₂ (25-35%), CO₂ (5-15%), CH₄ (1-5%) y H₂O (0-10%). También pueden encontrarse pequeñas impurezas de compuestos sulfurados, amoníaco y cenizas.

Para maximizar la producción de la fracción gaseosa es preferible una pirólisis a elevadas temperaturas y cortos tiempos de residencia. Se trata de un producto de gran interés para la industria ya que se puede utilizar para obtener biocombustible mediante procesos de Fischer-Tropsch y para la generación de calor y electricidad.

Para la producción del syngas se requiere de un secado anterior a la fase de pirólisis y a una gasificación posterior a la pirólisis. En la etapa de gasificación ocurren reacciones de oxidación, reducción en presencia del agente gasificante, donde el sólido de entrada termina el proceso de combustión dando como resultado por una parte las cenizas y por otro el producto de interés el syngas, además de aportar la energía necesaria para este proceso endotérmico^{68,69}.

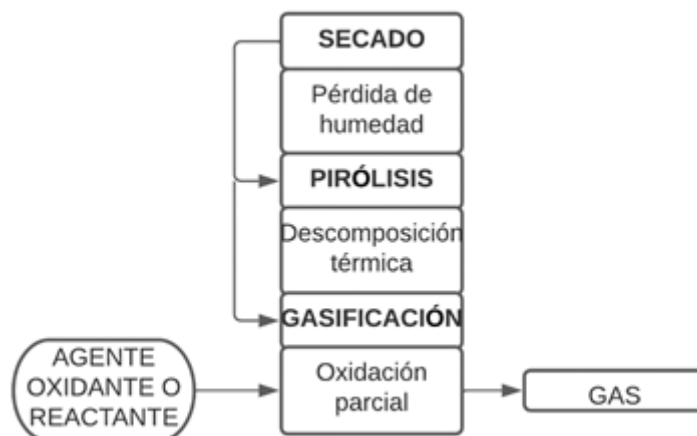


Figura 21 Proceso de obtención del syngas⁶⁸

6.2.1 COMPOSICIÓN DEL SYNGAS

El principal compuesto que forma el syngas es el monóxido de carbono (25-35%) y el hidrógeno (25-35%) seguido del dióxido de carbono (5-15%). La composición de compuestos sulfurados e impurezas es muy pequeña pero no obvia.

Parameter	Requirements	Value	Unit
<u>Physical Parameter</u>			
Density		1.3	Kg/m ³
Lower heating value, ar		~10	MJ/kg
<u>Chemical Composition</u>			
H ₂ O		4.9	wt%
CO		72.6	wt%
CH ₄		5	wt%
H ₂ , ar		17.5	wt%

Figura 22 Composición del gas de síntesis⁶⁷

6.2.1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICIÓN DEL SYNGAS

En el artículo llamado “A Study of the Pyrolysis Products of Kraft Lignin⁽⁵⁾” publicado en Enero de 2022 se realizó un estudio que trata en una de sus partes sobre la

composición del syngas como producto de la pirólisis de la lignina tipo Kraft realizado a tres temperaturas diferentes: 350°C, 450°C y 550°C.

Se realizó un análisis de IR en fracciones de syngas a las diferentes temperaturas nombradas anteriormente. El resultado del espectro a las diferentes temperaturas fue:

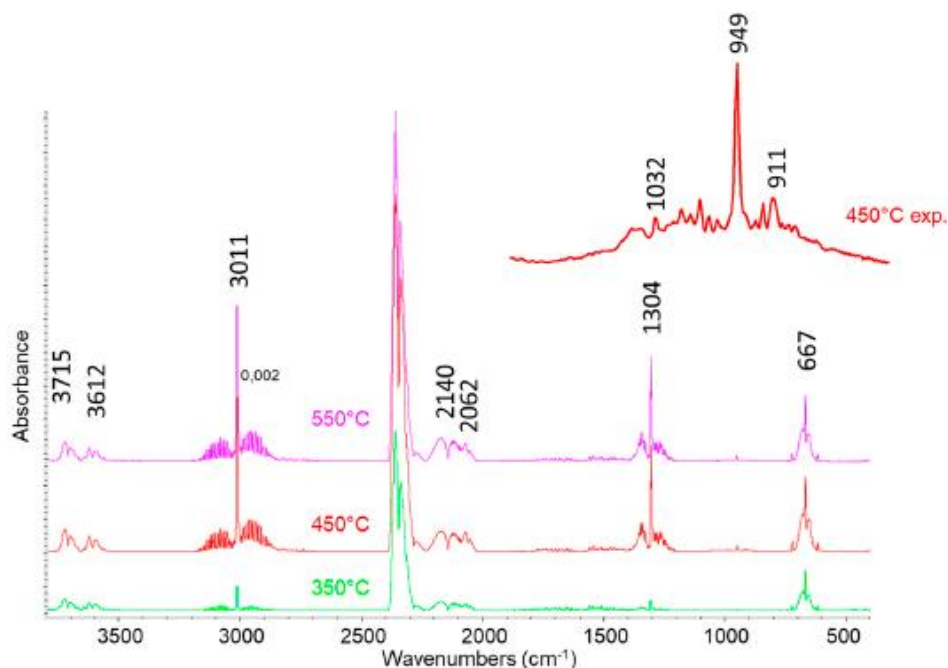


Figura 23 Análisis IR de la fracción gaseosa de la lignina a 350 °C, 450 °C y 550 °C⁵

Podemos observar según la figura X basada en un análisis IR de los gases obtenidos por pirólisis de la lignina la presencia de picos a las mismas longitudes de onda para las tres temperaturas diferentes.

Observamos longitudes de onda en 3011 cm⁻¹ y 1304 cm⁻¹ debidas a la principal presencia de -CH₄ (modos de estiramiento y deformación), en 3715, 3612, 2345, and 667 cm⁻¹ debido a la presencia de dióxido de carbono (modos de combinación, estiramiento asimétrico y deformación). Observamos, además, un pico en la longitud de onda de 2140 cm⁻¹ debido al modo de estiramiento del monóxido de carbono, y a 2062 cm⁻¹ debido al sulfuro de carbonilo (estiramiento asimétrico COS).

Conforme se va aumentando la temperatura se puede ir observando en 949 cm⁻¹ la presencia de etileno y a 911 cm⁻¹ la presencia de propileno mientras que la banda de estiramiento rotovibracional de estiramiento C-O del metanol gaseoso centrada en

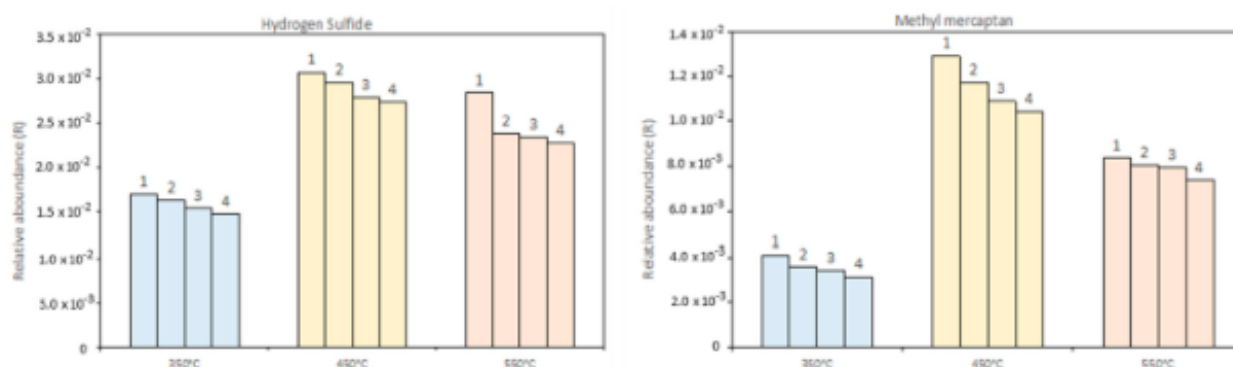
1032 cm^{-1} es evidente en particular en el espectro del gas obtenido por pirólisis a 450°C.

A su vez, también se realizó una cromatografía de gases “GC-MS” de la fracción gaseosa para detectar los componentes que, ya sea por una baja concentración en la fracción gaseosa o porque no han sido detectados, no aparecían en el espectro IR.

En este análisis se observaron pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros y compuestos oxigenados como el etanol. Sin embargo, se reveló principalmente la presencia de compuestos sulfurados que no aparecieron en el espectro IR como CH_3SH , $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, SO_2 , H_2S , y CS_2 . La temperatura de pirólisis influye en la cantidad de compuestos sulfurados producidos pero no influye en la evolución temporal, esto se debe a que el gas de pirólisis se forma en la primera parte del experimento a cada temperatura pero el parámetro R (abundancia relativa) calculado como la relación entre las áreas subyacentes al pico de las especies de azufre consideradas en el cromatograma y las áreas de los compuestos totales en la inyección en GC-MS permanece constante durante las primeras 3 horas del tiempo de reacción.

Encontramos algunas excepciones como el sulfuro de dimetilo ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) y el metil mercaptano ($\text{CH}_3\text{-SH}$) cuya concentración disminuye a lo largo de la reacción y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) cuya concentración aumenta a lo largo de la reacción.

Los cambios en el contenido del H_2S son difícilmente detectables al ser el compuesto más relevante de la mezcla gaseosa. Sin embargo el estudio realizado difiere del realizado por Yan et al., que realizaron un estudio análisis termogravimétrico de la lignina Kraft que muestra el sulfuro de hidrógeno como el único compuesto de azufre relevante detectable, cuya producción se restringe a un rango de temperaturas entre 300 y 450°C⁽⁶⁶⁾.



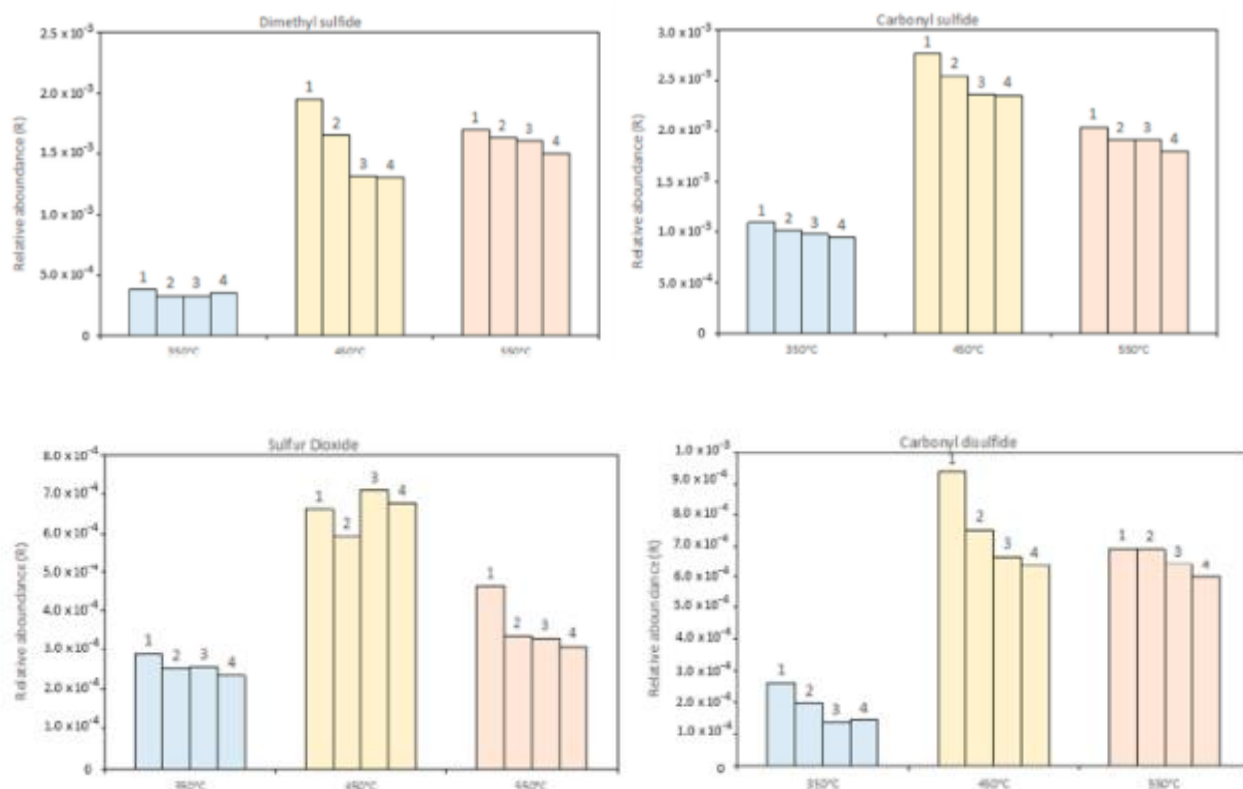


Figura 24 Análisis GC-MS de la evolución de los compuestos sulfurados durante la reacción tras 45 min (1), 90 min (2), 135 min (3) y 180 min (4)⁵.

6.2.2 PRINCIPALES PROCESOS INDUSTRIALES A PARTIR DEL SYNGAS

Comparando el espectro IR de la fracción líquida de la figura X con el espectro de la fracción gaseosa de la figura X observamos que la fracción líquida contiene mucha mayor cantidad de compuestos orgánicos de interés para la industria química que la fracción gaseosa, lo cual hace que la fracción líquida sea objeto de estudio para numerosos procesos en los que sus componentes sean necesarios.

Sin embargo, la elevada composición de oxígeno (mayor inestabilidad y mayor corrosión) presente en la fracción líquida así como la elevada cantidad de impurezas que contiene tras el proceso de pirólisis al tratarse de la fracción líquida, hace que la fracción gaseosa sea mucho más sencilla de tratar para procesos de generación de calor y electricidad en comparación de la fracción líquida.

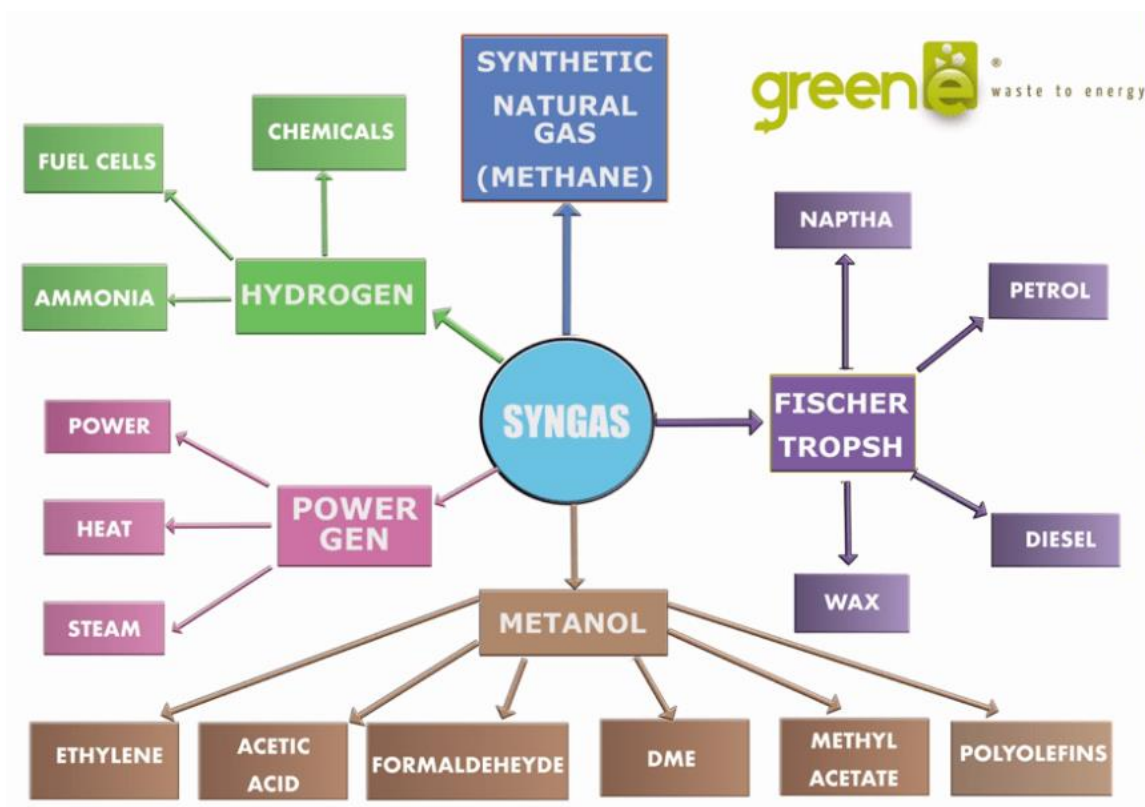


Figura 25 Utilización del syngas para diferentes aplicaciones⁷⁰

6.2.2.1 PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA CALORÍFICA Y ELÉCTRICA A PARTIR DEL SYNGAS.

Hay diferentes procesos industriales a partir de los cuales obtener energía eléctrica y calorífica a partir de la fracción gaseosa (syngas) procedente de la pirólisis de la biomasa. Para ello, utilizaremos o bien calderas para la obtención de energía calorífica, motores de combustión interna/turbinas de gas para la obtención de energía o procesos CHP para la obtención de energía tanto calorífica como eléctrica.

CALDERAS DE COMBUSTIÓN DIRECTA

Se utiliza el syngas producido previamente mediante secado, pirólisis y gasificación de la biomasa. El syngas producido contiene impurezas como cenizas, alquitrán o compuestos sulfurados que deben ser eliminados para la combustión del mismo. Esto se realiza mediante procesos de filtración de partículas para eliminar sólidos,

condensación y adsorción para remover alquitranes y desulfuración para eliminar el azufre del syngas.

Una vez tenemos el syngas limpio puede ser utilizado directamente para generar calor mediante su combustión en calderas. El proceso se basa en quemar el syngas limpio en una caldera especializada con el fin de generar calor y utilizarlo para producir vapor de agua que se utilizará en sistemas de calefacción de industrias/edificios y procesos industriales.

Otra opción sería realizar la combustión del syngas sin un procesamiento previo en calderas especialmente diseñadas para tener limpieza automática de cenizas depositadas en las superficies de calefacción provenientes de la combustión de un syngas no purificado anteriormente, en la que se recupera el calor de los gases de combustión para producir vapor, agua caliente u otro fluido térmico⁶⁷.

MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

Se introduce el syngas previamente purificado en un motor de combustión interna especializados para trabajar con gases donde se realizará la combustión del mismo. Como consecuencia de la combustión, los pistones serán impulsados generando movimiento mecánico que será convertido en electricidad posteriormente en un generador acoplado al motor.

TURBINAS

Al igual que en los procesos anteriores, se introducirá el gas de síntesis ya purificado que se quemará en una cámara de combustión de una turbina de gas. Los gases calientes que han sido producidos moverán las palas de la turbina cuyo movimiento producirá electricidad con un generador acoplado.

CICLO COMBINADO

Se basa en la utilización del syngas purificado para combustionarlo en una turbina de gas con el fin de producir electricidad. Los gases calientes de escape a una temperatura alrededor de 400°C se utilizan para producir vapor en una caldera de recuperación. Estos vapores impulsan a una segunda turbina con el fin de producir más electricidad.

CO-GENERACIÓN (CHP)

Se trata de un proceso simultáneo de generación de energía tanto calorífica como eléctrica (Combined heat and power). El syngas purificado se combustiona en una turbina/motor de combustión interna para producir electricidad, el calor generado para la producción de electricidad se utiliza para producir vapor de agua usado para calefacción industrial/edificios y procesos industriales.

6.2.2.2 PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

La obtención de biocombustibles a partir del syngas procedente de la pirólisis de biomasa se basa en diferentes procesos que implican diferentes etapas de conversión. Según el proceso utilizado podemos obtener diferentes tipos de biocombustibles, los más comunes son metanol, etanol e hidrocarburos líquidos.

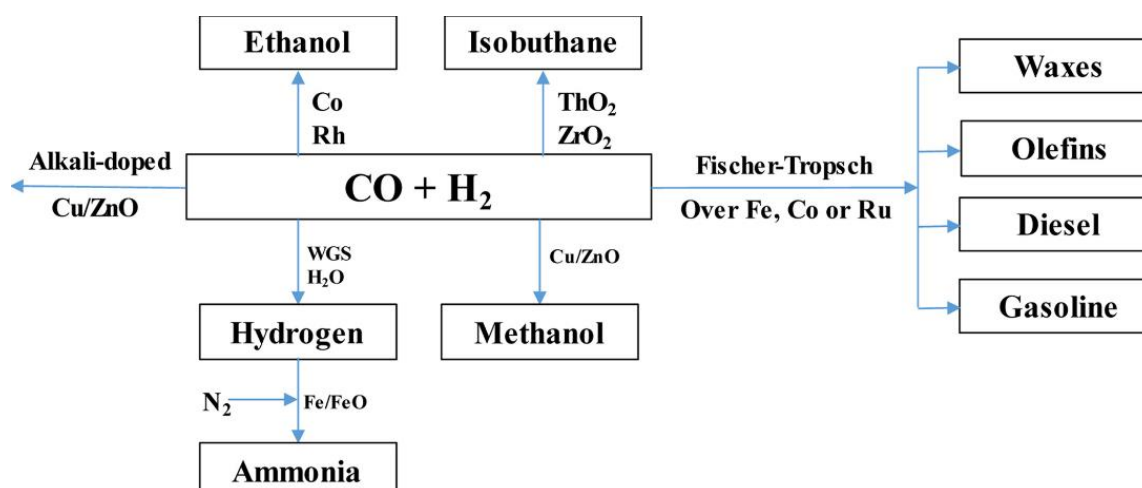


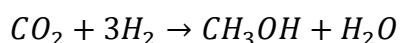
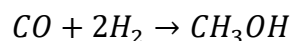
Figura 26 Procesos para la obtención de biocombustibles a partir de syngas⁷⁷

METANOL

Una vez tenemos el syngas principalmente compuesto por hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono realizamos procesos de purificación y desulfuración con el objetivo de eliminar cenizas producidas durante el proceso de obtención del syngas

y los compuestos sulfurados que pueden estar presentes en pequeñas cantidades en el syngas.

Una vez obtenido el syngas limpio, se lleva a una unidad de síntesis de síntesis del metanol donde habrá una conversión del H₂, CO₂/CO en metanol y agua:



Se trata de una reacción exotérmica por lo que para maximizar la cantidad de producto (CH₃OH) obtenido, se verá favorecido al disminuir la temperatura y aumentar la presión. Sin embargo, tampoco se puede reducir en exceso la T_{ra} ya que la velocidad de reacción se verá afectada negativamente según la Ley de Arrhenius. Las condiciones generales en la unidad de síntesis del metanol son una temperatura de entre 200-300°C y una presión de entre 50-100 atm, un aumento de temperatura implicaría un aumento de la velocidad de reacción pero como se trata de una reacción exotérmica el equilibrio de la reacción se vería desplazado a los reactivos por lo que no conviene de cara a la formación de metanol. En cuanto a la presión, un aumento de la misma implicaría un aumento de la formación de metanol debido a la disminución del volumen de gas en la reacción, sin embargo, a mayor presión mayores costes de producción asociados.

El syngas purificado se convertirá en metanol utilizando catalizadores de cobre/zinc/alúmina (Al₂O₃) con el fin de aumentar la velocidad de la reacción.

Posteriormente, una vez hemos obtenido los productos en la unidad de síntesis (CH₃OH + H₂O), se lleva a una unidad de destilación con la finalidad de eliminar el agua producida y obtener el metanol.

El metanol es un compuesto muy versátil con una amplia gama de aplicaciones industriales de gran interés entre las que están su uso como biocombustible, su uso para la producción de productos químicos de interés como formaldehído, ácido acético y olefinas ligeras mediante procesos MTO (Methanol to Olefins), su uso para la producción de Dimetil Éter (DME) o como pilas de combustible de metanol directo (DMFC) entre otras

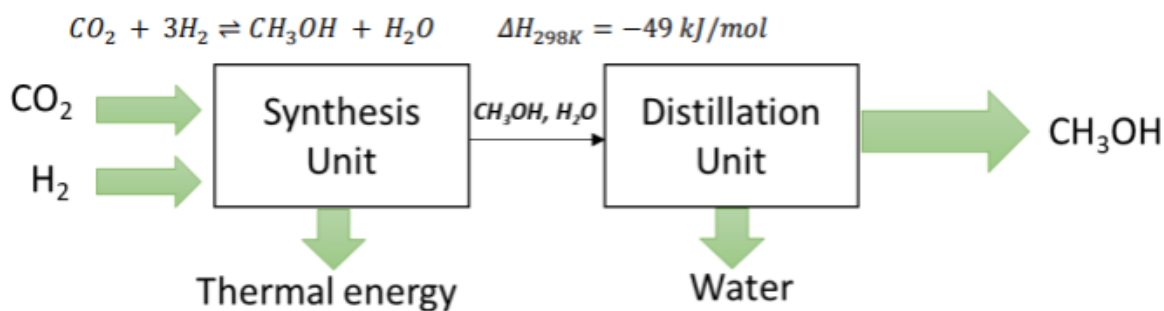


Figura 27 Proceso de formación de metanol a partir de syngas

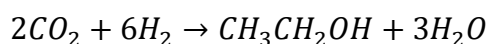
ETANOL

Los procesos de transformación de biomasa en etanol consta de 2 pasos:

- 1) Secado, pirólisis y gasificación de la biomasa para obtener el syngas
- 2) Transformación del gas de síntesis en etanol

La transformación se puede realizar de dos maneras diferentes, mediante catalizadores químicos o fermentación. Mediante la fermentación podemos producir etanol puro a diferencia de mediante catalizadores químicos que obtendremos una mezcla de alcoholes.

Tratamos el syngas en procesos de purificación y desulfuración con el objetivo de obtener syngas libre de impurezas y de compuestos sulfurados. La reacción general de transformación del syngas a etanol en una unidad de etanol se basa en:



Suele realizarse a una Tra de entre 200-300°C y entre 20-100 atm, los catalizadores comunes son níquel, cobalto, rodio y rutenio (Uno de los más habituales de Rodio soportado en sílice Rh/SiO₂).

La síntesis de etanol a partir de syngas es un proceso complejo que requiere condiciones específicas de temperatura, presión, catalizadores y relaciones de reactivos para optimizar la producción y la selectividad hacia el etanol.

Los métodos de obtención principales son:

Catálisis química del gas de síntesis: Proceso de conversión del syngas en alcoholes en un reactor de lecho fijo. Comprimos el syngas hasta una presión requerida y se envía a través de un catalizador de lecho fijo de sulfuro de molibdeno con el objetivo de sintetizar varios alcoholes mixtos. Después de la síntesis, los alcoholes se enfrían y se condensan para separarlos del gas de síntesis no convertido. La mezcla se enfría mediante intercambio de calor con el ciclo de vapor y otras corrientes de proceso. Los alcoholes condensados se someten a destilación y purificación para recuperar etanol puro. La corriente de alcohol despresurizado se deshidrata usando tamices moleculares en fase de vapor. El metanol se recupera y se recircula al reactor de síntesis para aumentar el rendimiento en etanol⁷¹.

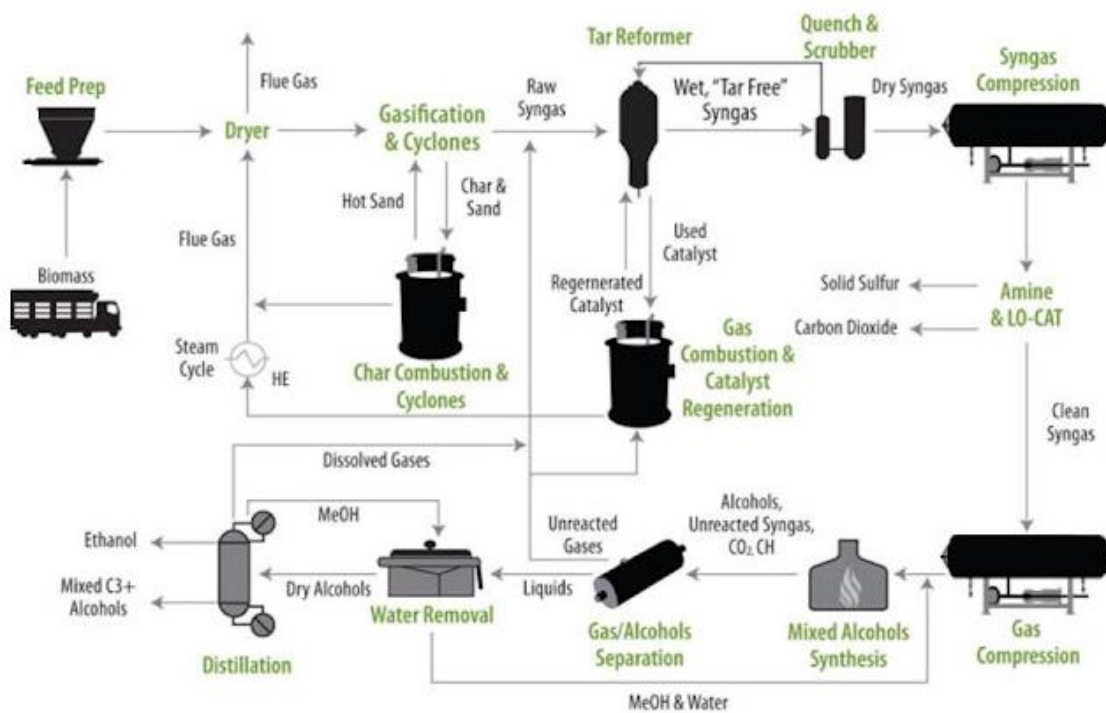


Figura 28 Producción de etanol a partir de catálisis química⁷²

Fermentación del gas de síntesis: El gas de síntesis limpio se envía a una unidad de fermentación para convertirlo en etanol. Se genera un caldo de fermentación bastante diluido con una concentración de etanol menor del 2%. Este etanol es recuperado del caldo generado mediante unidades de recuperación.

Para realizar el proceso de fermentación se puede utilizar un reactor simple de tanque con gas funcionando en modo continuo/discontinuo mediante la utilización de

microorganismos anaerobios que utilizan una versión heterofermentativa de la vía acetil-CoA para la acetogénesis.

En el proceso se genera un producto intermedio denominado acetil-CoA que puede convertirse en ácido acético o etanol como producto metabólico primario.

El rendimiento del proceso de fermentación no depende de la relación $H_2:CO$ a pesar de que los microorganismos tengan preferencia por el CO ya que las mezclas de CO y H_2/CO_2 pueden transformarse simultáneamente.

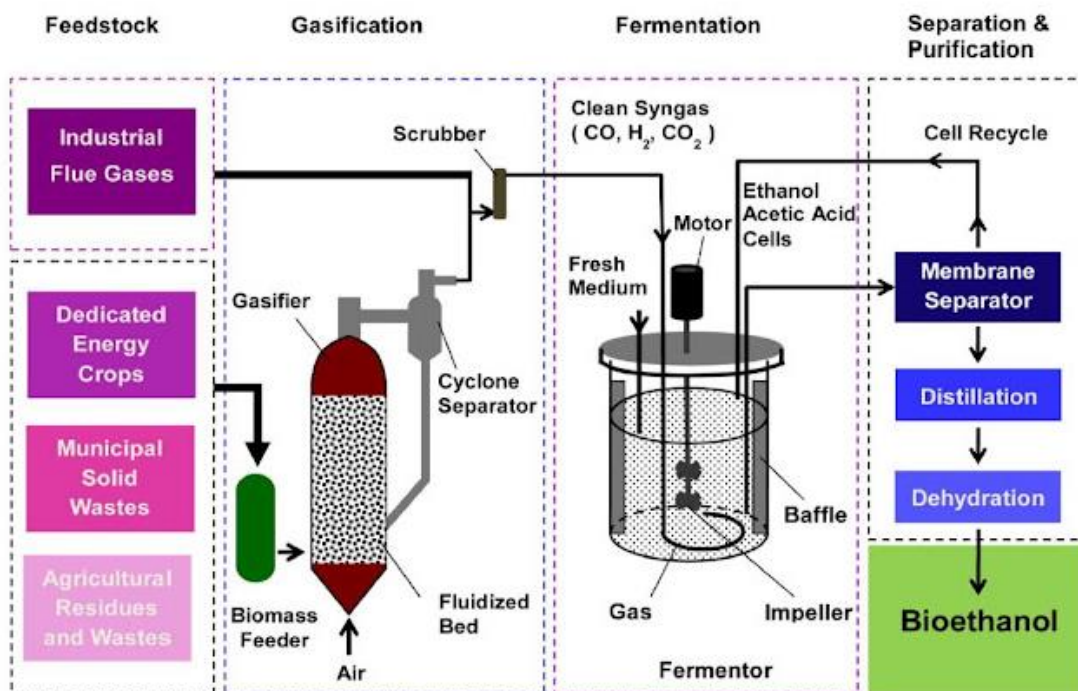


Figura 29 Producción de etanol mediante fermentación⁷³

HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

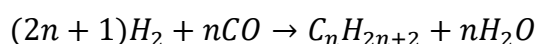
El proceso Fischer–Tropsch (FT), también conocido como licuefacción indirecta del carbón o conversión de gas natural a combustibles líquidos (GTL, “Gas to Liquid”), es un proceso químico que sirve de base para la producción de gasolina, keroseno, gasoil,

lubricantes, parafinas y gas licuado de petróleo (GLP), a partir de gas de síntesis (CO y H₂).

En resumen, es posible utilizar el syngas (compuesto principalmente de CO y H₂) procedente de la pirólisis de la biomasa con la finalidad de obtener combustibles líquidos sintéticos mediante reacciones de Fischer-Tropsch (FT). Este proceso se basa en el tratamiento del gas de síntesis para realizar la síntesis de Fischer-Tropsch que se basa en 2 reacciones químicas principales: La ruptura de la estructura molecular principal, generando monómeros, y luego la polimerización de los monómeros, produciendo estructuras químicas más grandes^{74,75}.

Primeramente se realiza un secado, pirólisis y gasificación de la biomasa con el objetivo de producir el gas de síntesis. Una vez generado, se trata mediante procesos de purificación con el objetivo de eliminar inertes, cenizas y compuestos sulfurados presentes en el gas de síntesis.

El syngas limpio es tratado en un reactor FT donde el gas de síntesis es convertido mediante un catalizador de hierro o cobalto a crudo sintético mediante la reacción:



En esta reacción se transforma en syngas en una mezcla de hidrocarburos líquidos (Diésel, nafta, queroseno, parafinas, etc) u oxigenados (metanol y dimetileter).

Se trata de una reacción muy exotérmica por lo que los reactores FT deben remover el calor eficientemente. Hay diversos tipos de reactores FT principales que pueden utilizarse: Reactores de lecho fijo (catalizador en el interior de los tubos), lecho fluidizado (catalizador en suspensión por el syngas) y el de columna de burbuja de lodo (catalizador sólido y reactor trifásico: gas de síntesis, ceras y productos líquidos; realizado en Sasol y la patente licenciada posteriormente a ExxonMobil).

Para finalizar, se realiza una refinación de los productos obtenidos por Fischer-Tropsch para purificar y separar los distintos componentes (Destilación fraccionada, Hidrotratamiento, Isomerización).

El catalizador utilizado puede variar según los intereses: si la fracción H₂/CO < 2 se usarán catalizadores de hierro para favorecer la reacción del CO con el vapor de agua,

aumentando así la cantidad de H_2 . Si la fracción $H_2/CO=2$ se usan catalizadores de cobalto que no tienen actividad en presencia de esta reacción⁷⁶.

Sus productos dependen principalmente de las condiciones de operación del proceso general como el tipo de catalizador empleado, la temperatura de reacción, la presión utilizada y la relación H_2/O_2 del gas de síntesis:

Catalizador

Hierro: Flexible, produce una mezcla de hidrocarburos con más olefinas y alcoholes.

Cobalto: Mayor selectividad, produce más parafinas (alcanos) de cadena larga.

Temperatura de reacción

Tra 200-250°C: Favorece la producción de hidrocarburos de cadena larga, ceras y líquidos pesados (Diesel).

Tra 300-350°C: Favorece la producción de hidrocarburos de cadena corta, olefinas y alcoholes ligeros (Gasolina).

Presión

Presión elevada (20-40 atm): Producción de hidrocarburos líquidos pesados.

Presión baja (1-10 atm): Producción de gases ligeros y olefinas.

Relación H_2/CO

H_2/CO (2:1): Mayor producción de parafinas.

H_2/CO (1:1): Mayor producción olefinas y alcoholes.

Resumidamente, si queremos obtener Gasolina y Diésel (Catalizador de Cobalto, Elevada presión, Baja Tra, Elevada relación H_2/CO), Olefinas y Alcoholes (Catalizador de Hierro, Baja presión, Elevada Tra, Baja relación H_2/CO) y si queremos obtener ceras/lubricantes (Catalizador de Cobalto, Baja Tra y elevada presión).

6.2.2.3 PROCESO DE OBTENCIÓN DE H_2 A PARTIR DE SYNGAS.

El proceso de obtención de hidrógeno a partir del gas de síntesis procedente de la pirólisis de la biomasa es un proceso importante en la industria química y energética.

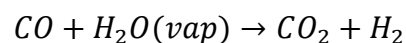
El gas de síntesis está compuesto principalmente de CO y H₂ y para extraer el H₂ del syngas se utilizan varios procesos: Water Gas Shift (WGS) y una separación de gases.

La reacción de desplazamiento de Agua-Gas (WGS) se basa en tratar el CO con H₂O(vapor) para la producción de CO₂ y más hidrógeno. Se trata de un proceso que puede realizarse en 2 etapas:

- High Temperature Water Gas Shift (HTWGS): Se basa en una primera etapa a elevada temperatura (350-450°C) usando un catalizador de Fe-Cr. En esta etapa un 75% del CO es transformado.

- Low Temperature Water Gas Shift (LTWGS): Se basa en una segunda etapa a una menor temperatura (200-250°C) usando un catalizador Cu-ZNO soportado sobre AL₂O₃. En esta etapa el resto del CO es transformado.

La reacción en cada etapa es la misma, únicamente cambian las condiciones de operación:



Previamente a la realización del proceso de WGS es necesario realizar una purificación del gas de síntesis para eliminar cenizas y compuestos sulfurados generados en el proceso de pirólisis y gasificación para producir el syngas.

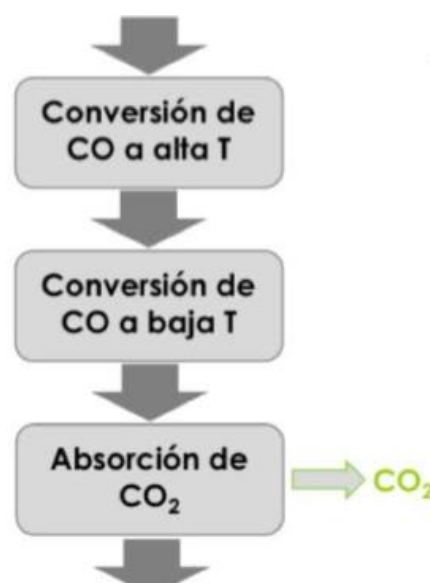


Figura 30 Proceso de tratamiento del syngas para obtener H₂

Una vez se ha realizado la conversión completa de $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{vap})$ a $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ tenemos que retirar el CO_2 para la obtención de H_2 . Esto puede realizarse mediante diferentes procesos:

- Absorción con solventes: Utilización de solventes que absorben preferentemente CO_2 sobre H_2 como las aminas (MEA, DEA) o solventes físicos (Selexol, Rectisol).
- Pressure Swing Adsorption (PSA): El syngas pasa a través de adsorbentes que retienen el CO_2 y otros gases permitiendo que el H_2 puro pase a través del sistema.
- Membranas de Separación: Membranas selectivas que permitan el paso del H_2 y retengan otros gases como el CO_2 (Membranas poliméricas, cerámicas y metálicas).
- Eliminación de CO_2 en una torre de varios lechos mediante absorción a contracorriente con K_2CO_3 , formándose KHCO_3 :



Una vez eliminado el CO_2 ya obtenemos el H_2 . El hidrógeno podemos utilizarlo para diferentes aplicaciones industriales como producción de amoníaco (NH_3) mediante reacción de Haber-Bosch/Claude, para tratarlo en una celda de combustible con el fin de producir electricidad, H_2O y calor o para otros intereses químicos.

6.3 BIOCHAR

El biochar es la fracción sólida generada tras la pirólisis de la biomasa. Se trata de un carbón vegetal utilizado principalmente como enmienda para el suelo debido a sus numerosas propiedades beneficiosas, mejora la fertilidad de los suelos y reduce las emisiones de gases que provocan efecto invernadero.

6.3.1 COMPOSICIÓN DEL BIOCHAR

El biochar está compuesto por carbono principalmente entre un 50-90% de la masa total, está compuesto también por cenizas compuestas principalmente de minerales como la sílice, óxidos de calcio, potasio, magnesio, hierro y fósforo. El contenido en

cenizas puede variar de un 1-50%. Además, podemos encontrar pequeñas cantidades de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros compuestos como azufre o cloro.

6.3.1.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA COMPOSICIÓN DEL BIOCHAR

El biochar es un residuo sólido generado tras la pirólisis de la biomasa que queda depositada en el fondo del tanque. Si la porosidad es elevada, puede tener aplicaciones interesantes como carbón activo^{78,79}.

Los datos del análisis elemental (EDX) del biochar se presentan en la Tabla 1 y se comparan con los datos de la lignina fresca.

Pyrolysis Temperature	C (%)	O (%)	Na (%)	S (%)
As received	67.1	31.6	0.2	1.1
300 °C	70.2	28.6	0.5	0.7
350 °C	73.7	24.6	0.5	1.3
450 °C	82.0	16.2	0.5	1.3
550 °C	89.8	7.7	0.7	1.9

Figura 31 SEM-EDX analysis of fresh lignin and reaction residues at different temperatures⁵

Como puede observarse, el contenido de carbono (producto principal del biochar) aumenta con el incremento de la temperatura de pirólisis, empezando por a partir de 67 % en peso en la lignina fresca hasta 89,76 % en peso en la muestra obtenida a 550°C.

Los espectros FT-IR del biochar (Figura) muestran cierta cantidad de agua (3445cm^{-1} y 1614cm^{-1}), bandas débiles del estiramiento C-H ($3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) y en la región por debajo de los 1700 cm^{-1} . La comparación de este espectro con el de la muestra de lignina inicial muestra que la lignina está en gran parte descompuesta y carbonizada, de acuerdo con los datos EDX⁵.

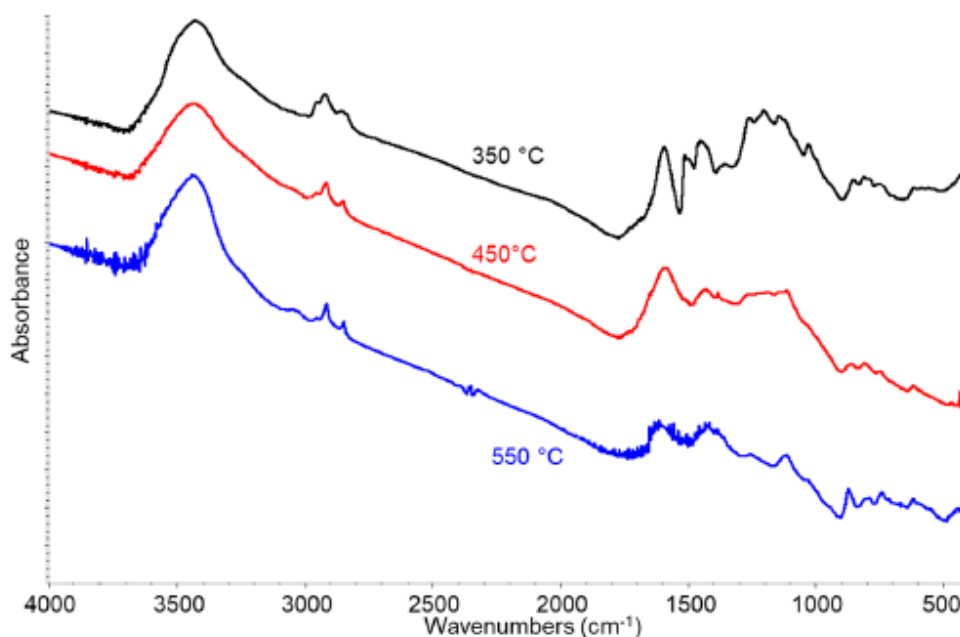


Figura 32 FT-IR analisis of biochar at 350, 450 and 550 °C⁵

Puede observarse comparando con los otros FT-IR de las fracciones líquidas y gas que el biochar es de los tres productos generados el que menor compuestos químicos tiene. Siendo el bioaceite el que más, seguido posteriormente del gas de síntesis. Esto se debe a que la mayor parte de la composición del biochar viene dada por carbono y cenizas.

Sobre las características que presenta el biochar, a medida que aumenta la temperatura del proceso de pirólisis, este incrementa su contenido relativo en carbono, aumenta el pH, la conductividad eléctrica y la abundancia en grupos funcionales básicos, mientras que se empobrece en hidrógeno y oxígeno, reduce sus rendimientos y los grupos funcionales ácidos (Al-Wabel et al., 2013)⁷⁹.

Para obtener la mayor cantidad de biochar posible la pirólisis lenta es la que maximiza su producción.

6.3.2 ESQUEMA FUNCIONAMIENTO PLANTA DE BIOCARBÓN⁷⁸

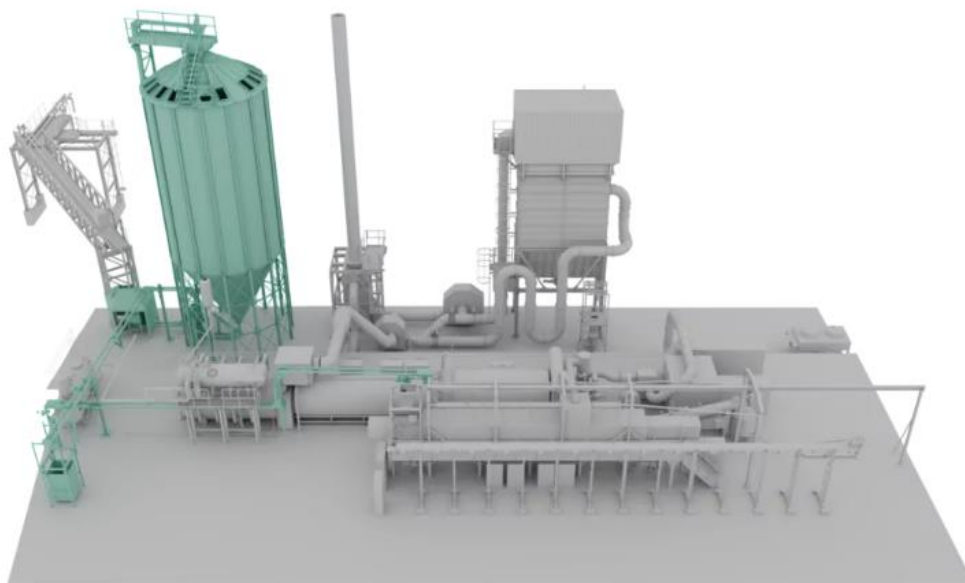


Figura 33 Esquema planta de producción de biocarbón⁷⁸

UNIDAD 1: Sistema de materia prima

La materia prima pasa por un separador de metales y se almacenan en un silo. Desde el silo los residuos se transportan a la unidad de pirólisis.

UNIDAD 2: Sistema de pirólisis

Los residuos pasan del silo a la unidad de pirólisis a través de un tornillo dosificador. Se llena el reactor con nitrógeno para crear una atmósfera inerte, de esta forma se evita que los compuestos reaccionen con el O₂. El reactor se calienta hasta 600°C y los residuos permanecen en el reactor durante 40 minutos, formándose biocarbón y gas de pirólisis.

UNIDAD 3: Sistema de cámara de combustión

El gas de pirólisis se quema en una primera cámara de combustión a 950°C. De esta forma se reducen los óxidos de nitrógeno (NO_x) que son contaminantes. Es conocido como oxidación sin llama.

UNIDAD 4: Sistema energético

Los gases de escape pasan a una caldera pirotubular. La energía térmica de los gases de escape se transfiere al agua, calentándose a 180°C. Se instala un economizador

después de la caldera donde la energía restante de los gases de escape se utiliza para precalentar el agua de 103°C a 150°C. La temperatura de los gases de escape desciende a 200°C después de pasar por el sistema.

UNIDAD 5: Tratamiento de gases de escape

Uno de los principales compuestos contenidos en los gases de escape son los SO_x, que una vez liberados a la atmósfera, forman H₂SO₄ (responsables de las lluvias ácidas). Para contrarrestarlo, se introduce bicarbonato para neutralizar los SO_x.

Para finalizar, un filtro es encargado de atrapar las partículas que quedan restantes en los gases de escape. Una vez obtenido el gas de escape limpio, lo dividimos en dos corrientes: Una se libera a la atmósfera mediante la chimenea y la segunda se recircula de regreso a la cámara de combustión, permitiendo controlar la temperatura de la combustión.

UNIDAD 6: Manejo del biocarbón

Trás la pirólisis el biocarbón caliente sale del reactor a una temperatura de 600°C, Se enfría con agua fría que corre continuamente por la envoltura del tornillo de enfriamiento y se humedece con agua para reducir la formación de polvo antes de almacenarlo en bolsas grandes.

6.3.3 PRINCIPALES USOS A PARTIR DEL BIOCHAR.

El biochar es la fracción sólida resultante de la pirólisis de la biomasa que es de gran interés para el sector agrícola y ambiental, esto se debe a que la transformación de dicho productos en biocarbones ofrece propiedades aprovechables en una gran cantidad de servicios ambientales⁷⁸.

AGRICULTURA

La gran mayoría de los suelos tienen un contenido de carbono muy bajo. En la agricultura regenerativa el suelo se enriquece con carbono, esta función la puede desempeñar el biocarbón.

El biocarbón aumenta la calidad del suelo debido a que mejora la estructura del suelo y mejora la biodiversidad. Además, mejora la retención de agua y nutrientes en los suelos. El biocarbón se utiliza como fertilizante orgánico debido a que funciona como acondicionador de suelos, ya que promueve la formación de humus y crecimiento de las plantas⁷⁸.

Un suelo con un contenido en humus del 3% dependen de una fertilización constante. En cambio, un contenido en humus de alrededor del 7% es autosostenible y regenerativo por lo que añadir biocarbón puede ser interesante para aumentar el contenido en humus de los suelos⁷⁸.

Debido a su composición especial con nutrientes y oligoelementos, actúa como iniciador de la formación de organismos del suelo que, a su vez, acumulan carbono en el suelo en forma de humus. Gracias a su capacidad de intercambio catiónico aumenta la vida microbiana y se movilizan los nutrientes de potasio y fósforo y el equilibrio de nitrógeno se vuelve más sostenible. De este modo se pueden reducir los fertilizantes industriales⁷⁸.

MEJORA EN LA ALIMENTACIÓN ANIMAL

El biocarbón se utiliza como aditivo/complemento alimentario, esto se debe a que mejora la flora intestinal y el sistema inmunológico. Además, reduce las emisiones de metano hasta un 40% en el estiércol⁷⁸.

SECUESTRO DE CARBONO

El biocarbón es capaz de permanecer en el suelo durante cientos o miles de años, secuestrando carbono y reduciendo las emisiones del CO₂. Esto se conoce como emisiones negativas, el biocarbón garantiza que el carbono permanezca secuestrado en el suelo y no escape a la atmósfera en forma de CO₂⁷⁸.

7. ODS

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son una serie de 17 objetivos globales establecidos por las Naciones Unidas en 2015 como parte de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. Estos objetivos son un llamado universal a la acción para poner fin a la pobreza, proteger el planeta y mejorar las vidas y perspectivas de todas las personas en todo el mundo. Cada objetivo tiene metas específicas que deben alcanzarse para el año 2030.



Figura 34 Objetivos de Desarrollo Sostenible

Concretamente, los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) nombrados en este trabajo son:

ODS 7: Energía asequible y no contaminante.

ODS 9: Industria, innovación e infraestructura.

ODS 12: Producción y consumo responsables.

ODS 13: Acción por el clima.

8. REFERENCIAS

1. Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., & King, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 506-523. [[CrossRef](#)]
2. Kawamoto, H. (2017). Lignin pyrolysis reactions. *Journal of Wood Science*, 63, 117-132. [[CrossRef](#)]
3. Torres, L. A. Z., Woiciechowski, A. L., de Andrade Tanobe, V. O., Karp, S. G., Lorenci, L. C. G., Faulds, C., & Soccol, C. R. (2020). Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121499. [[CrossRef](#)]
4. Gellerstedt, G. (2015). Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Industrial Crops and Products*, 77, 845-854. [[CrossRef](#)]
5. Borella, M., Casazza, A. A., Garbarino, G., Riani, P., & Busca, G. (2022). A study of the pyrolysis products of Kraft lignin. *Energies*, 15(3), 991. [[CrossRef](#)]
6. Lucas, WJ, Groover, A., Lichtenberger, R., Furuta, K., Yadav, SR, Helariutta, Y., ... & Kachroo, P. (2013). El sistema vascular de las plantas: evolución, desarrollo y funciones f. *Journal of integrative plant biology* , 55 (4), 294-388. [[CrossRef](#)]
7. Renault, H., Werck-Reichhart, D., y Weng, JK (2019). Aprovechamiento de la evolución de la lignina para aplicaciones biotecnológicas. *Current Opinion in Biotechnology* , 56 , 105-111. [[CrossRef](#)]
8. Dence, C. W. (Ed.). (1992). *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag. [[CrossRef](#)]
9. Aracil, I. (2008). *Formación de Contaminantes y Estudio Cinético en la Pirólisis y Combustión de Plásticos (PE, PVC y PCP)*. Universidad de Alicante. [[CrossRef](#)]
10. Laurichesse, S., & Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in polymer science*, 39(7), 1266-1290. [[CrossRef](#)]
11. Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer chemistry*, 6(25), 4497-4559. [[CrossRef](#)]

12. Creado en base a Xavier DEGLISE, profesor emérito de la Universidad Henri Poincaré, Francia. 2006 BEEMS Módulo C2, Brian He. [[CrossRef](#)]
13. Boyt, R., (noviembre de 2003). Pirólisis de madera [[CrossRef](#)]
14. Niels Müller, Catherine Tessini, Cristina Segura, Héctor Grandón y Alex Berg. Pirólisis rápida de biomasa, Enero 2013. [[CrossRef](#)]
15. Macías Naranjo, R. J., Chejne Janna, F., Montoya Arbeláez, J. I., & Blanco Leal, A. (2017). Gasificación de bagazo de caña y carbón en planta piloto. [[CrossRef](#)]
16. Van der Steenhoven et al., (2011) en AV Bridgwater, (2011) [[CrossRef](#)]
17. Basu, P. (2010). Gasificación y pirólisis de biomasa: teoría y diseño práctico. [[CrossRef](#)]
18. Dhyan, V., y Bhaskar, T. (2019). Pirólisis de biomasa. En *Biocombustibles: materias primas alternativas y procesos de conversión para la producción de biocombustibles líquidos y gaseosos* (pp. 217-244). Academic Press. [[CrossRef](#)]
19. Afanasjeva, N., Castillo, L. C., & Sinisterra, J. C. (2018). Lignocellulosic biomass. Part II: Tendency in the biomass pyrolysis. *Journal of Science with Technological Applications*, 5(2018), 4-22. [[CrossRef](#)]
20. Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Cheng, Y., ... y Ruan, R. (2017). Bio-oil de pirólisis rápida de lignina: efectos del proceso y parámetros de mejora. *Bioresource Technology* , 241 , 1118-1126. [[CrossRef](#)]
21. De Wild, P. J., Huijgen, W. J., & Gosselink, R. J. (2014). Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8(5), 645-657. [[CrossRef](#)]
22. Zhou, S., Brown, RC y Bai, X. (2015). El uso de pretratamiento con hidróxido de calcio para superar la aglomeración de lignina técnica durante la pirólisis rápida. *Química verde* , 17 (10), 4748-4759. [[CrossRef](#)]
23. Ma, Z., Ghosh, A., Asthana, N., y van Bokhoven, J. (2017). Optimización de las condiciones de reacción para la pirólisis catalítica rápida de lignina pretratada sobre zeolita para la producción de fenol. *ChemCatChem* , 9 (6), 954-961. [[CrossRef](#)]

24. Dalluge, DL, Kim, KH y Brown, RC (2017). La influencia de los metales alcalinos y alcalinotérreos en el carbón y los aromáticos volátiles de la pirólisis rápida de la lignina. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 127 , 385-393. [[CrossRef](#)]
25. Larkin, P. (2017). Espectroscopía infrarroja y Raman: principios e interpretación espectral . Elsevier. [[CrossRef](#)]
26. Thompson, J. M. (2018). *Infrared spectroscopy*. Jenny Stanford Publishing. [[CrossRef](#)]
27. Stuart, BH (2004). *Espectroscopia infrarroja: fundamentos y aplicaciones* . John Wiley & Sons. [[CrossRef](#)]
28. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., y Simon, W. (2013). *Tablas de datos espectrales para la determinación de la estructura de compuestos orgánicos* . Springer Science & Business Media. [[CrossRef](#)]
29. Campos Martín, J. M., Chica Lara, A., Dómine, M. E., García Martínez, T., Pawelec, B., Pinilla Ibarz, J. L., & Suelves Laiglesia, I. (2020). Biocombustibles. [[Crossref](#)]
30. Osman, A. I., Farghali, M., Ihara, I., Elgarahy, A. M., Ayyad, A., Mehta, N., ... & Rooney, D. W. (2023). Materials, fuels, upgrading, economy, and life cycle assessment of the pyrolysis of algal and lignocellulosic biomass: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(3), 1419-1476. [[CrossRef](#)]
31. Wang, S., Wang, Y., Leng, F., Chen, J., Qiu, K. y Zhou, J. (2016). Separación y enriquecimiento de catecol y azúcares de la fase acuosa de bioaceite. *Bioresources*, 11 (1), 1707-1720. [[CrossRef](#)]
32. Pawar, A., Panwar, NL y Salvi, BL (2020). Revisión exhaustiva sobre la producción, el mejoramiento y la utilización de aceite pirolítico. *Journal of Material Cycles and Waste Management* , 22 (6), 1712-1722. [[CrossRef](#)]
33. Krutof, A., y Hawboldt, KA (2018). Revisión de la mejora del aceite de pirólisis a partir de biomasa: enfoque en la copirólisis y la mejora del vapor durante la pirólisis. *Conversión de biomasa y biorrefinería* , 8 , 775-787. [[CrossRef](#)]
34. Baldwin, R. M., & Feik, C. J. (2013). Bio-oil stabilization and upgrading by hot gas filtration. *Energy & Fuels*, 27(6), 3224-3238. [[CrossRef](#)]

35. Oasmaa, A., y Kuoppala, E. (2003). Pirólisis rápida de residuos forestales. 3. Estabilidad de almacenamiento de combustible líquido. *Energía y combustibles* , 17 (4), 1075-1084. [[CrossRef](#)]
36. Czernik, S., Maggi, R., & Peacocke, G. V. C. (2002). Review of methods for upgrading biomass-derived fast pyrolysis oils. *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*, 2, 131. [[CrossRef](#)]
37. Oasmaa, A., Kuoppala, E., Selin, J. F., Gust, S., & Solantausta, Y. (2004). Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition. *Energy & Fuels*, 18(5), 1578-1583. [[CrossRef](#)]
38. Wang, JJ, Chang, J., y Fan, J. (2010). Mejora de bioaceite mediante esterificación catalítica y determinación del índice de acidez para evaluar el grado de esterificación. *Energy & Fuels* , 24 (5), 3251-3255. [[CrossRef](#)]
39. Wang, JJ, Chang, J., y Juan, FAN (2010). Esterificación catalítica de bioaceite mediante resinas de intercambio iónico. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 38 (5), 560-564. [[CrossRef](#)]
40. Milina, M., Mitchell, S., & Pérez-Ramírez, J. (2014). Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 235, 176-183. [[CrossRef](#)]
41. Yang, Z., Kumar, A., & Huhnke, R. L. (2015). Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 859-870. [[CrossRef](#)]
42. Rochmadi, S., Mulyono, P., Aziz, M., & Budiman, A. (2018). Kinetic study of catalytic cracking of bio-oil over silica-alumina catalyst. [[CrossRef](#)]
43. Ogunkoya, D., Li, S., Rojas, O. J., & Fang, T. (2015). Performance, combustion, and emissions in a diesel engine operated with fuel-in-water emulsions based on lignin. *Applied energy*, 154, 851-861. [[CrossRef](#)]
44. Khosravanipour Mostafazadeh, A., Solomatnikova, O., Drogui, P., & Tyagi, R. D. (2018). A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8, 739-773. [[CrossRef](#)]

45. Meher, L. C., Dharmagadda, V. S., & Naik, S. N. (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresource technology*, 97(12), 1392-1397. [[CrossRef](#)]
46. Sánchez Sánchez, N. (2015). Obtención de biodiésel mediante transesterificación de aceite de ricino y grasas animales. Aprovechamiento energético de la glicerina como subproducto del proceso. [[CrossRef](#)]
47. De la Cerna-Hernández, 2016 AyTBUAP 1(4): 10-11. [[CrossRef](#)]
48. Klass, DL. (1998). Biomasa para energías renovables, combustibles y productos químicos. Prensa académica, San Diego, 1-651. [[CrossRef](#)]
49. Oehr, KH, Scott, DS y Czernik, S. (1993). *Patente de EE. UU. N.º 5.264.623* . Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. [[CrossRef](#)]
50. Estudio del estado del arte de alternativas de valorización de productos de pirólisis. [[CrossRef](#)]
51. Zhou, J., Oehr, K., Simons, G. y Barras, G. (1997). Control simultáneo de NOx y SOx utilizando BioLimeTM. *Gasificación y pirólisis de biomasa: estado del arte y perspectivas futuras*, K. Kalschmitt y AV, Bridgwater, CPL Press , 490 . [[CrossRef](#)]
52. Biomass technology group BV. Co-firing of bio-oil with simultaneous SOx and NOx reduction. [[CrossRef](#)]
53. Czernik, S., y Bridgwater, AV (2004). Panorama de las aplicaciones del aceite de pirólisis rápida de biomasa. *Energía y combustibles* , 18 (2), 590-598. [[CrossRef](#)]
54. Freel, B., y Graham, RG (2002). *Patente de EE. UU. N.º 6.485.841* . Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. [[CrossRef](#)]
55. Meier, D., Andersons, B., Irbe, I., Chirkova, J., & Faix, O. (2001). Preliminary study on fungicide and sorption effects of fast pyrolysis liquids used as wood preservative. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 1550-1563. [[CrossRef](#)]
56. Underwood, G., y Graham, RG (1989). *Patente de EE. UU. N.º 4.876.108* . Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. [[CrossRef](#)]
57. Underwood, G. L. (1991). High Browning Liquid Smoke Composition and Method of Making a High Browning Liquid Smoke Composition. U. S. Patent. [[CrossRef](#)]

58. Oehr, KH, Scott, DS y Czernik, S. (1993). *Patente de EE. UU. N.º 5.264.623* . Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. [[CrossRef](#)]
59. Chum, HL y Kreibich, RE (1992). *Patente de EE. UU. N.º 5.091.499* . Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. [[CrossRef](#)]
60. Roy, C., Lu, X., y Pakdel, H. (2000). *Patente de EE. UU. N.º 6.143.856* . Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE. UU. [[CrossRef](#)]
61. Nakos, P., Tsiantzi, S. y Athanassiadou, E. (septiembre de 2001). Adhesivos para madera fabricados con aceites de pirólisis. En *Actas del 3.er simposio europeo sobre paneles a base de madera* (págs. 12-14). Hannover, Alemania: European Panel Federation y Wilhelm Klauditz Institute. [[CrossRef](#)]
62. Giroux, R., B. Freel, et al. (2001). Natural Resin Formulation. U.S. Patent [[CrossRef](#)]
63. Czernik, S., y Bridgwater, AV (2004). Panorama de las aplicaciones del aceite de pirólisis rápida de biomasa. *Energía y combustibles* , 18 (2), 590-598. [[CrossRef](#)]
64. Bridgwater, A. V. (2009). Technical and economic assessment of thermal processes for biofuels. *Report for Life Cycle and Techno-Economic Assessment of the Northeast Biomass to Liquids Project, NNFCC Project, 8*, 018. [[CrossRef](#)]
65. Envergent, T. (2013). RTP Green Fuel: An Overview for Renewable Heat and Power. RTP fuels in thermal applications. [[CrossRef](#)]
66. Yan, Q., Arango, R., Li, J. y Cai, Z. (2021). Fabricación y caracterización de espumas de carbono utilizando lignina 100 % Kraft. *Materials & Design* , 201 , 109460. [[CrossRef](#)]
67. Tabla/Imagen Courtesy of ATTSU Térmica. [[CrossRef](#)]
68. Navarro Abril, W. D. (2016). Diseño de un gasificador dual para biomasa residual agropecuaria a nivel laboratorio. [[CrossRef](#)]
69. Míguez Gómez, C. D. (2013). La eficiencia energética en el uso de la biomasa para la generación de energía eléctrica: optimización energética y exergética. [[CrossRef](#)]
70. Figura aplicaciones del syngas. [[CrossRef](#)]

71. Etanol celulósico – Lo básico: Ruta de conversión – Termoquímica. Biorefineries Blog. [[CrossRef](#)]
72. Foust, T. D., Aden, A., Dutta, A., & Phillips, S. (2009). An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*, 16, 547-565. [[CrossRef](#)]
73. Devarapalli, M., & Atiyeh, H. K. (2015). A review of conversion processes for bioethanol production with a focus on syngas fermentation. *Biofuel Research Journal*, 2(3), 268-280. [[CrossRef](#)]
74. Shayan, E., Zare, V., & Mirzaee, I. J. E. C. (2018). Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents. *Energy Conversion and management*, 159, 30-41. [[CrossRef](#)]
75. Hosseini, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2012). Steam and air fed biomass gasification: comparisons based on energy and exergy. *International journal of hydrogen energy*, 37(21), 16446-16452. [[CrossRef](#)]
76. Alfredo Naime. Gas de síntesis y la tecnología Fischer-Tropsch. [[CrossRef](#)]
77. dos Santos, R. G., & Alencar, A. C. (2020). Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(36), 18114-18132. [[CrossRef](#)]
78. Circular Carbon. [[CrossRef](#)]
79. Al-Wabel, MI, Al-Omran, A., El-Naggar, AH, Nadeem, M. y Usman, AR (2013). La temperatura de pirólisis indujo cambios en las características y la composición química del biocarbón producido a partir de desechos de conocarpus. *Tecnología de biorecursos* , 131 , 374-379. [[CrossRef](#)]